

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-163197

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月19日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

H 0 1 L 21/318  
21/324  
29/78

H 0 1 L 21/318  
21/324  
29/78

C  
Z  
3 0 1 G

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願平8-324978

(22) 出願日 平成 8 年(1996) 12月 5 日

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72) 発明者 松岡 俊匡

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内

(72) 発明者 中野 雅行

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内

(72) 発明者 森下 敏

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 梅田 勝

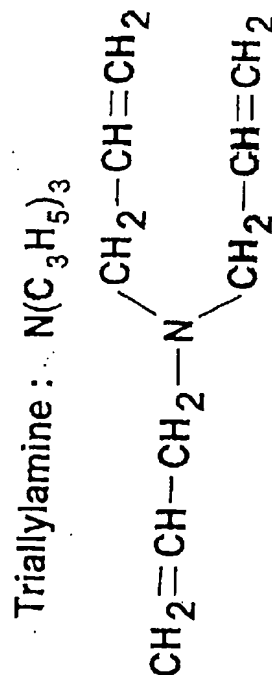
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 絶縁膜の形成方法

(57) 【要約】

【課題】 ゲート絶縁膜やキャパシタ絶縁膜は、M O S F E T の微細化に伴い、より薄膜化とより高膜質なものが求められている。したがって、本発明ではリーク電流や電子トラップの原因となる水素原子絶縁膜中への混入を防ぎ、良質な絶縁膜の形成方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 少なくとも窒素含有分子のガスを用いて、シリコン基板上に絶縁膜を形成する絶縁膜の形成方法において、前記窒素含有分子のガスは酸素原子を含まず、窒素原子と水素原子との結合 (N-H) を有しない化合物であり、前記窒素含有分子のガスの解離時には単原子状窒素を生成することを特徴する。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも窒素含有分子のガスを用いて、シリコン基板上に絶縁膜の形成方法において、前記窒素含有分子のガスは、酸素原子を含まず、窒素原子と水素原子の結合を有しない化合物であり、解離時には単原子状窒素を生成するガスであることを特徴とする絶縁膜の形成方法。

【請求項2】 前記窒素含有分子のガスは、少なくともアミン類あるいはアジド類のいずれかであることを特徴とする請求項1に記載の絶縁膜の形成方法。

【請求項3】 前記アミン類は、トリアリルアミンであることを特徴とする請求項2に記載の絶縁膜の形成方法。

【請求項4】 前記アジド類は、エチルアジドであることを特徴とする請求項2に記載の絶縁膜の形成方法。

【請求項5】 前記窒素含有分子のガスは減圧下で用いられることを特徴とする請求項1に記載の絶縁膜の形成方法。

【請求項6】 前記窒素含有分子のガスは常温、常圧下で液体であり、前記液体に不活性ガスをバブリングすることによって供給されることを特徴とする請求項1に記載の絶縁膜の形成方法。

【請求項7】 シリコン基板上に前記窒素含有分子のガスを用いて窒化膜を形成した後、酸化性ガスを含む雰囲気中で熱処理することを特徴とする請求項1に記載の絶縁膜の形成方法。

【請求項8】 シリコン基板上を酸化することで酸化膜を形成した後、前記窒素含有分子のガスを含む雰囲気中で熱処理することを特徴とする請求項1に記載の絶縁膜の形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体電子デバイスに用いられる絶縁膜の形成方法に関し、特に絶縁ゲート型電界効果トランジスタのゲートに用いられる絶縁膜の形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】超LSIなどのMOSFETの微細化は、薄くかつ熱的に安定なゲート絶縁膜の形成技術の進歩に負うところが大きい。これは、デバイスの信頼性及び性能がゲート絶縁膜の特性に大きく依存するからである。ゲート絶縁膜としては、従来シリコン熱酸化膜( $\text{SiO}_2$ )が用いられている。しかし、ゲート酸化膜には、通常MV/cm程度の高電界が印加される為、高電界による絶縁破壊、やホットキャリアによる界面準位生成やキャリア捕獲などによる特性劣化が問題となる。特に、近年のMOSFETのゲート酸化膜には10nm以下の非常に薄い酸化膜が必要とされ、上述の問題が深刻化している。また、さらに5nm以下のゲート酸化膜になると、自然酸化膜の影響により膜質が低下するだけで

2

なく、膜厚制御も難しくなってくる。このように、ゲート酸化膜の薄膜化は、限界に近づいている。

【0003】このような酸化膜の限界を克服する試みとしては、アンモニア( $\text{NH}_3$ )による窒化を行う方法と一酸化窒素( $\text{NO}$ )、一酸化二窒素( $\text{N}_2\text{O}$ )、二酸化窒素( $\text{NO}_2$ )等の窒素と酸素の化合物ガスによる酸窒化を行う方法が検討されている。前者の方法では、酸化膜をアンモニア雰囲気中で高温加熱する事により、酸化膜に比べて緻密な構造の窒化酸化膜を形成して、ストレス耐性の向上を図る。しかし、アンモニアによる窒化を行う方法では、窒素(N)とともに多量の水素(H)が酸化膜中に取り込まれ、-H基などの化学種が生成される。これらの化学種は、電子トラップとして作用し、MOSFETのしきい値電圧を変動させる。これは、デバイスの長期的信頼性において問題となる。窒素による緻密化の効果を用いつつ、アンモニアでの問題点を抑制する方法として、一酸化窒素( $\text{NO}$ )、一酸化二窒素( $\text{N}_2\text{O}$ )、二酸化窒素( $\text{NO}_2$ )などの雰囲気中で酸化膜を高温加熱することにより、緻密な構造の酸窒化膜を形成する方法が、例えば、安田真、福田永らによって特開平5-160114号公報に記載されている。この方法により、-H基などの化学種を増加させることなく、ストレス耐性の向上が図れ、高信頼性の絶縁膜形成技術として前者のアンモニアを用いる方法よりも有望視されている。

【0004】一方、超LSIの高速化、低消費電力化のために、MOSFETのゲート酸化膜の薄膜化が行われているが、3nm以下の膜厚では直接トンネリングによるゲート・リークが顕著となる。これを回避する方法としては、微細化によりゲート面積を縮小する方法が、例えば、H. S. Momose他らによって、International Electron Devices Meeting Technical Digest (593-597項、1994年)に報告され、また、窒化膜等の高誘電膜を用いて絶縁膜厚が厚くてもゲート容量が大きくできるようにする方法が、例えば、X. J. Wang他らによって、VLSI Technology Symposium Digest (109-110項、1995年)に提案されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ゲート絶縁膜の信頼性確保のため、一酸化窒素( $\text{NO}$ )、一酸化二窒素( $\text{N}_2\text{O}$ )、二酸化窒素( $\text{NO}_2$ )などの窒素と酸素の化合物ガス雰囲気を用いて酸窒化する場合、酸化と窒化が同時進行するので、膜厚と膜中窒素濃度を独立に制御しにくいだけでなく、膜中の窒素濃度を高めにくいため、窒化されにくいという問題がある。また、窒化のために、アンモニアを用いた場合、窒素(N)とともに多量の水素(H)が酸化膜中に取り込まれ、-H基などの化学種が生成される。これらの化学種は、電子トラ

ップとして作用し、MOSFETのしきい値電圧を変動させる。これは、デバイスの長期的信頼性を低下させるという問題点がある。

【0006】また、ゲート酸化膜の薄膜化が膜厚3nm以下まで進んだ場合、窒化膜を用いることで直接トンネリングによるゲート・リークを抑制しつつ、大きなゲート容量を確保することができる。しかし、この場合、アンモニアによる窒化、あるいはアンモニアとシラン系ガスを用いたCVDが用いられるので、水素が多量に膜中に取り込まれ、電子トラップや界面準位が多量に形成される問題があった。特に、電子トラップが多量にある場合、プール・フレンケル伝導による電流が流れるため、ゲート・リークが増加する問題があった。

【0007】また、ゲート絶縁膜のみならず、キャパシタ絶縁膜などの絶縁膜にもリーク電流、電子トラップ、界面準位などによってデバイスの特性が劣化するという問題があった。

【0008】そこで、本発明の目的は、絶縁膜中への水素原子の混入を防ぎ、電子トラップや界面準位を低減し、プール・フレンケル伝導によるリーク電流も低減した絶縁膜を得るための方法を提供することにある。

【0009】

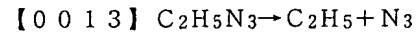
【課題を解決するための手段】この目的を達成するために、請求項1に記載の絶縁膜の形成方法は、少なくとも窒素含有分子のガスを用いて、シリコン基板上に絶縁膜を形成する方法において、前記窒素含有分子のガスは、酸素原子を含まず、窒素原子と水素原子の結合(N-H)も有しない化合物であり、解離時には単原子状窒素を生成するガス、例えば、トリアリルアミン((C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N)、エチルアジド(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>)等のガス、あるいはこれを含む窒素(N<sub>2</sub>)、アルゴン(Ar)等の不活性ガスを用いることを特徴とする。

【0010】請求項2、3、4に記載の絶縁膜の形成方法は、前記窒素含有分子のガスは、少なくともアミン類あるいはアジド類であることを特徴とする。これら、本窒素含有分子のガスは窒素原子と水素原子の結合(N-H)を持たず、水素原子は生成した有機物に取り込まれるので、アンモニアによる窒化とは異なり、窒化に伴う水素原子の絶縁膜中への混入を少なくすることができる。

【0011】特に、請求項3に記載の絶縁膜形成方法は、図1に示す構造を有するトリアリルアミン((C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N)を用いることを特徴とする。トリアリルアミンの300℃での解離の状況を質量分析した結果を図2に示す。この図より、窒素原子と炭素原子の結合(N-C)が解離しやすく、単原子状窒素原子が生成されることがわかる。

【0012】請求項4に記載の絶縁膜形成方法は、アジド類として、エチルアジド(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>)を用いることを特徴とする。エチルアジドは高温で以下の解離反応を起

こす。



この解離反応により、単原子状窒素(N)が生成される。本窒素含有分子のガスは、アルカリ金属塩ではないので、絶縁膜中へのアルカリ金属の混入はない。

【0014】請求項5に記載の絶縁膜の形成方法は、前記窒素含有分子のガスは減圧下で用いられることを特徴とする。

10 【0015】請求項6に記載の絶縁膜形成方法は、前記窒素含有分子のガスは液化ガスであり、前記液化ガスに窒素、アルゴン等の不活性ガスをバブリングすることによって供給されることを特徴とする。

【0016】請求項7に記載の絶縁膜の形成方法は、シリコン基板上に前記窒素含有分子のガスを用いて窒化膜を形成した後、酸化性ガスを含む雰囲気中で熱処理することを特徴とする。

20 【0017】請求項8に記載の絶縁膜の形成方法は、シリコン基板上を酸化することで酸化膜を形成した後、前記窒素含有分子のガスを含む雰囲気中で熱処理することを特徴とする。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して、本発明の絶縁膜形成方法の実施の形態について詳細に説明する。なお、説明に用いる各図は、本発明が理解できる程度に、各構成成分の大きさ、形状及び配置関係を概略的に示してあるに過ぎない。

【0019】先ず、本発明の方法を実施するために好適な装置について説明する。図19に、絶縁膜形成装置の概略図を示す。この装置は、処理前・カセット室113と、洗浄室114と、酸化・窒化用チャンバ115と、処理後・カセット室116とを備えている。処理前・カセット室113と処理後・カセット室116にはそれぞれキャリア111、119を転置または保持するためのステージ112A、112Dが設けられ、洗浄室114と酸化・窒化用チャンバ115には、それぞれウェハ110を転置または保持するためのステージ(またはウェハ・ホルダー)112B、112Cが設けられている。処理前・カセット室113、洗浄室114、酸化・窒化用チャンバ115、処理後・カセット室116の間はそれぞれ通路117A、117B、117Cによって連結されており、各通路117A、117B、117Cには、処理前・カセット室113、洗浄室114、酸化・窒化用チャンバ115、処理後・カセット室116の各室内の圧力及び雰囲気を独立に制御できるように、それぞれ通路を遮断できるバルブ118A、118B、118Cが取り付けられている。なお、この装置は、ウェハ110を1枚毎に処理するものでも、複数枚毎に処理するものでもよい。

50 【0020】バルブ118Aを閉じた状態で処理前・カ

5

セット室113が開放され、ウェハ110はキャリア111に入れられた状態で処理前・カセット室113内に置かれる。その状態で、窒素ガス(N<sub>2</sub>)あるいはアルゴン・ガス(Ar)等の不活性ガスで置換するか、または高真空にすることにより、酸素や水分を極力低減した雰囲気(具体的には、 $10^{12}\text{cm}^{-3}$ 以下、好ましくは $10^{11}\text{cm}^{-3}$ 以下の分子濃度の雰囲気)にされる。洗浄室114内を窒素ガス(N<sub>2</sub>)あるいはアルゴン・ガス

(Ar)等の不活性ガスで置換するか、または高真空にすることにより、酸素や水分を極力低減した雰囲気(具体的には、 $10^{12}\text{cm}^{-3}$ 以下、好ましくは $10^{11}\text{cm}^{-3}$ 以下の分子濃度雰囲気)にされた後、処理前・カセット室113に置かれたウェハ110は、通路117Aを通して洗浄室114内に転送される。洗浄室114では、湿式あるいは乾式で洗浄が行われて、ウェハ110のシリコン表面が清浄かつ自然酸化膜の無い状態にされる。なお、湿式洗浄または常圧の乾式洗浄の場合、洗浄室114内を不活性ガス雰囲気とするので、処理前・カセット室113も不活性ガスで置換しておく。低圧の乾式洗浄の場合、洗浄室114は真空となるので、処理前・カセット室113も真空にしておく。

【0021】洗浄処理後、ウェハ110は通路117Bを通して酸化・窒化用チャンバ115に転送される。したがって、転送前に予め、酸化・窒化用チャンバ115内を、窒素ガスあるいはアルゴン・ガス等の不活性ガスで置換するか、または高真空にすることにより、酸素や水分を極力低減した雰囲気(具体的には、酸素分子または水分子が、 $10^{12}\text{cm}^{-3}$ 以下、好ましくは $10^{11}\text{cm}^{-3}$ 以下の分子濃度の雰囲気)にしておく。洗浄室114と酸化・窒化用チャンバ115とをいずれも窒素ガス(N<sub>2</sub>)あるいはアルゴン・ガス(Ar)等の不活性ガス雰囲気または高真空にしておくことによって、清浄かつ自然酸化膜の無い状態のウェハ110を大気に曝すことなく酸化・窒化用チャンバ115内に收容することができる。酸化・窒化用チャンバ115は、抵抗加熱型炉あるいはランプ加熱式装置いずれでも良く、内部に酸化・窒化用反応管を備えている。さらに、酸化・窒化用チャンバ115が1枚毎に処理するものである場合、チャンバ容積が小さいので、雰囲気の切換が高速にできて、膜厚制御性が向上する。また、酸化・窒化用チャンバ115は、低圧でも酸化・窒化ができるものである。窒化を行うための窒素含有分子のガスとして、本実施の形態では、トリアリルアミンを用いる。トリアリルアミンは液化ガス(標準状態での融点が $155^{\circ}\text{C}$ )であるので、窒素ガス(N<sub>2</sub>)、アルゴン・ガス(Ar)等をバブリングすることにより常圧もしくは蒸気圧の圧力以上で反応管内に導入する。また、 $100\text{Pa}$ 以下の低圧下で窒化膜形成する場合は、トリアリルアミンは気化するので、トリアリルアミン自体を導入することができる。トリアリルアミンの他に、アミン類としてモノメチルジ

6

リルアミン( $\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{N}-\text{CH}_3$ 、ジメチルモノアリルアミン( $\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{N}-\text{C}_3\text{H}_5$ 、または一般的にアルキルアミンを窒素含有分子のガスとして用いてもよい。アジド類として、エチルアジド $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3$ の他に、一般的にアルキルアジドのような窒素含有分子のガスを用いてもよい。これらの窒素含有分子のガスは、分子量が大きいほど、常温常圧下で液体であるような液化ガスになり易い傾向をもつ。

【0022】酸化・窒化処理後、ウェハ110は通路117Cを通して処理後・カセット室116に転送される。ウェハ110は、バルブ118Cを閉じて、処理後・カセット室116を常圧にした状態で外に取り出される。なお、本装置は、酸化・窒化までの処理を行なうようになっているが、これに限られるものではない。酸化・窒化用チャンバ115と処理後・カセット室116との間に、バルブを有する通路を介して、CVD(Chemical Vapor Deposition)用チャンバを取りつけることにより、ウェハ110を大気に曝すことなく、ゲート電極形成までの連続処理を行なうことが可能となる。

【0023】本装置を用いることにより、清浄なシリコン表面を維持したまま、ウェハ110を酸化・窒化用反応管に導入することが可能となる。従って、自然酸化膜が関与しないゲート絶縁膜を形成することが可能となる。

【0024】(実施の形態1)本発明の絶縁膜形成方法の第1の実施の形態をゲート電極の絶縁膜に適用した場合について説明する。図3及び図11に、本実施の形態の絶縁膜形成方法の説明のための工程図及び加熱サイクルの説明図を示す。図11は加熱サイクルは縦軸に炉内温度もしくはウェハ温度を取り、横軸に処理時間をとって示している。本実施の形態では、抵抗加熱型炉あるいはランプ加熱型装置を用いている。

【0025】シリコン基板1を洗浄することにより、清浄かつ自然酸化膜の無い表面を形成する。その後、窒素ガス(N<sub>2</sub>)あるいはアルゴン・ガス(Ar)等の不活性ガスで置換するか、または $10^{-4}\sim 10^{-6}\text{Pa}$ の高真空にすることにより、酸素や水分を極力低減した雰囲気中にて搬送し、酸素や水分を極力低減した雰囲気に保たれた酸化・窒化用反応管にシリコン基板1を設置する。

【0026】次に、予め酸素や水分を極力低減しておいた雰囲気中において昇温する(図11のV1に対応)。これにより、昇温時の酸化が抑制され、清浄かつ自然酸化膜のないシリコン表面を維持できる。引き続き、抵抗加熱型炉の場合は炉内温度を $700\sim 900^{\circ}\text{C}$ 、ランプ加熱式装置の場合はウェハ温度を $700\sim 1100^{\circ}\text{C}$ にして、トリアリルアミンあるいはこれを含む窒素ガス(N<sub>2</sub>)、アルゴン・ガス(Ar)等の不活性ガスを反応管内に導入する(図11のH1に対応)。これにより、熱的な解離により単原子状窒素が生成されて、シリコン基

板 1 の表面が窒化される。窒化する前に自然酸化膜がないので、この窒化により、図 3 に示すように、膜厚均一性の良い窒化膜 2 が形成される。なお、トリアリルアミンのみを気化させて導入する場合、100 Pa 以下の低圧で行う。この場合、低圧であるので、トリアリルアミンの解離が促進され、単原子状窒素の寿命も長くなり、窒化を効率的に行うことができる。また、トリアリルアミンの解離反応で生成され、ウェハに付着した有機物の脱離も促進される。本窒化処理の時間、温度、圧力を調節して、所望の膜厚を得る。この窒化処理を終了した

後、窒素ガス ( $N_2$ ) あるいはアルゴン・ガス ( $Ar$ ) 等の不活性ガスで置換することにより、酸素や水分を極力低減した雰囲気中において降温する (図 11 の V2 に対応)。以上の処理で、シリコン基板表面に窒化膜 2 が形成される。

【0027】本絶縁膜の形成方法によれば、アンモニアによる窒化膜とは異なり、窒化膜中の水素が少ないため、電子トラップや界面準位が少なくなる。また、同時にプール・フレンケル伝導機構によるゲート・リークも抑制される。ゲート酸化膜厚が直接トンネリング領域 (酸化膜厚 3 nm 以下) にまで至るようなゲート酸化膜を薄膜化する必要がある場合においても、窒化膜の誘電率が酸化膜に比べて高いため、窒化膜からなるゲート絶縁膜の膜厚を厚くすることができるので、このような良質の窒化膜を用いることにより、ゲート・リークを抑制することができる。また、リーク電流や電子トラップが問題となるキャパシタ絶縁膜などにも適用することができる。

【0028】(実施の形態 2) 本発明の絶縁膜の形成方法の第 2 の実施の形態を説明する。図 4 (a) ~

(b)、及び図 12 は、本実施の形態の絶縁膜の形成方法の説明のための工程図及び加熱サイクルの説明図である。図 12 の加熱サイクル説明図は縦軸に炉内温度もしくはウェハ温度を取り、横軸に処理時間をとって示している。本実施の形態では、抵抗加熱型炉あるいはランプ加熱型装置を用いている。なお、本実施の形態で述べる酸化処理した膜とは、シリコン基板と窒化膜との界面付近で酸化種が反応することで形成されるものであり、多量の窒素、及び酸素を含んだ膜 ( $SiON$ ) を示している。

【0029】シリコン基板 11 を洗浄することにより、清浄かつ自然酸化膜の無い表面を形成する。その後、窒素ガス ( $N_2$ ) あるいはアルゴン・ガス ( $Ar$ ) 等の不活性ガスで置換するか、または  $10^{-4} \sim 10^{-6}$  Pa の高真空にすることにより、酸素や水分を極力低減した雰囲気中にて搬送し、予め窒素ガス ( $N_2$ ) あるいはアルゴン・ガス ( $Ar$ ) 等の不活性ガスで置換するか、または  $10^{-4} \sim 10^{-6}$  Pa の高真空にすることにより、酸素や水分を極力低減した雰囲気中に保たれた酸化・窒化用反応管にシリコン基板 11 を設置する。

【0030】次に、予め酸素や水分を極力低減しておいた雰囲気中において昇温する (図 12 の V1 に対応)。これにより、昇温時の酸化が抑制され、清浄かつ自然酸化膜のないシリコン表面を維持できる。引き続き、抵抗加熱型の場合は炉内温度を  $700 \sim 900^\circ C$ 、ランプ加熱式の場合はウェハ温度を  $700 \sim 1100^\circ C$  にして、トリアリルアミンあるいはこれを含む窒素、アルゴン等の不活性ガスを酸化・窒化用反応管内に導入する (図 12 の H1 に対応)。これにより、熱的な解離により単原子状窒素が生成されて、シリコン基板 11 の表面が窒化される。窒化膜形成前においてシリコン基板上の自然酸化膜が抑制されているので、この窒化膜形成工程により、図 4 (a) に示すように、膜厚均一性の良い窒化膜 12 が形成される。なお、トリアリルアミンのみを気化させて導入する場合、100 Pa 以下の低圧で行う。この場合、低圧であるので、トリアリルアミンの解離が促進され、単原子状窒素の寿命も長くなり、窒化処理を効率的に行うことができる。また、トリアリルアミンの解離反応で生成され、ウェハに付着した有機物の脱離も促進される。主に、本窒化処理の時間、温度、圧力を調節して、所望の膜厚を得る。

【0031】この窒化膜形成工程を終了した後、酸化・窒化用反応管内を再び窒素ガス ( $N_2$ )、アルゴン・ガス ( $Ar$ ) 等の不活性ガス雰囲気にした後、抵抗加熱型炉の場合、引き続き酸化処理の炉内温度にまで昇温あるいは降温し (図 12 の V2 の実線に対応)、ランプ加熱型装置の場合、空冷で降温した後再び引き続き酸化処理のウェハ温度にまで昇温する (図 12 の V2 の破線に対応)。このようにして炉内温度あるいはウェハ温度を  $600 \sim 1000^\circ C$  になるようにした後、酸素、オゾン等酸化性ガス、あるいはこれを含む窒素ガス ( $N_2$ )、アルゴン・ガス ( $Ar$ ) 等の不活性ガスの雰囲気において窒化膜 12 を酸化処理することによって、図 4 (b) に示すように、シリコン基板 11 と窒化膜 12 との界面 11a 付近に酸化処理した膜 13 (膜厚  $0.5 \sim 1$  nm) を形成する。本処理により、窒化膜 12 中の窒素原子の未結合手に酸素が結合するとともに、酸化処理した膜 13 を形成することにより、絶縁膜とシリコン基板 11 との界面 11a での界面状態を  $Si/SiO_2$  界面と同程度にすることができる。これにより、電子トラップや界面準位を低減することができ、プール・フレンケル伝導機構による電流も低減される。なお、酸化処理した膜 13 の膜厚は、この効果を起こすために適切なものとなっている。また、窒化膜形成時にトリアリルアミンの熱的な解離によりウェハ表面に付着した有機物も酸化されて除去できる。これによって、ゲート絶縁膜形成後の CVD 等によるゲート電極形成において、ゲート電極とゲート絶縁膜の界面付近への有機物の混入を防ぐことができる。

【0032】この酸化を終了した後、窒素ガス ( $N_2$ )

あるいはアルゴン・ガス (Ar) 等の不活性ガスで置換することにより、酸素や水分を極力低減した雰囲気中において降温する (図 12 の V3 に対応)。以上の処理で、シリコン表面に絶縁膜が形成される。

【0033】本絶縁膜の形成方法によれば、アンモニアによる窒化とは異なり、窒化膜中の水素が少ないため、電子トラップや界面準位が少なくなる。さらに、窒化膜 12 を酸化しているので窒素原子の未結合手が酸素と結合しているために、実施の形態 1 よりもさらに電子トラップを少なくし、窒化膜 12 とシリコン基板 11 との界面付近に酸化処理した膜 13 を形成しているので界面準位もさらに少なくすることができる。また、同時にプール・フレンケル伝導機構によるゲート・リークも抑制される。ゲート酸化膜厚が直接トンネリング領域 (酸化膜厚 3 nm 以下) にまで至るようなゲート酸化膜を薄膜化する必要がある場合においても、窒化膜の誘電率が酸化膜に比べて高いため、窒化膜からなるゲート絶縁膜の膜厚を厚くすることができるので、このような良質の窒化膜を用いることにより、ゲート・リークを抑制することができる。

【0034】(実施の形態 3) 本発明の絶縁膜の形成方法の第 3 の実施の形態を説明する。図 5 (a) ~

(b)、及び図 13 は、本実施の形態の絶縁膜の形成方法の説明のための工程図及び加熱サイクルの説明図である。本実施の形態では、抵抗加熱型酸化炉を用いており、加熱サイクルは縦軸に炉内温度を取り、横軸に処理時間をとって示している。なお、本実施の形態で述べる窒化処理した膜とは、シリコン基板と酸化膜との界面付近で窒化種が反応することで形成されるものであり、多量の窒素、及び酸素を含んだ膜 (SiON) を示している。

【0035】シリコン基板 21 を洗浄することにより、清浄かつ自然酸化膜の無い表面を形成する。その後、窒素ガス (N<sub>2</sub>) あるいはアルゴン・ガス (Ar) 等の不活性ガスで置換するか、または 10<sup>-4</sup> ~ 10<sup>-6</sup> Pa の高真空にすることにより、酸素や水分を極力低減した雰囲気中にて搬送し、予め窒素ガス (N<sub>2</sub>) あるいはアルゴン・ガス (Ar) 等の不活性ガスで置換するか、または 10<sup>-4</sup> ~ 10<sup>-6</sup> Pa の高真空にすることにより、酸素や水分を極力低減した雰囲気中に保たれた酸化・窒化用反応管にシリコン基板 21 を設置する。

【0036】次に、予め酸素や水分を極力低減しておいた雰囲気中において昇温する (図 13 の V1 に対応)。これにより、昇温時の酸化による膜質の良くない自然酸化膜の形成が抑制され、清浄かつ自然酸化膜のないシリコン表面を維持できる。引き続き、600 ~ 900℃ の温度で酸化性ガスで酸化する (図 13 の H1 に対応) ことにより、酸化・窒化用反応管に導入された清浄かつ自然酸化膜の無いシリコン表面を有するウェハの酸化を行い、図 5 (a) に示すように、酸化膜 23 を形成する。

特に、本工程を 1 Pa 以下の低圧においておこなうことにより、1 原子層毎に層状に酸化することができる。さらに、酸化性ガスとして、水蒸気 (H<sub>2</sub>O)、オゾン (O<sub>3</sub>)、またはこれらを含む酸素ガス (H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>) とすることにより、O<sub>2</sub> 分子に比較して H<sub>2</sub>O 分子や O<sub>3</sub> が解離して発生した O 原子は粒径が小さく、この小粒径の酸化種の存在により、酸素分子のみで形成した場合と比較して、本酸化工程で得られた酸化膜 23 は緻密になるとともに界面の平坦性が良くなる。これらの雰囲気では、酸化速度が大きいので、層状に酸化するためには、1 Pa 以下の低圧で行う方が良い。このような酸化により形成した酸化膜 23 は、膜厚バラツキが小さく、且つ、滑らかな界面をもつ。これにより、以下に述べる窒化処理における膜厚や窒素濃度のバラツキを低減することができる。なお、所望の全絶縁膜厚を得るには、主にこの酸化膜形成時での圧力、時間を調節することで行う。

【0037】この酸化工程に続いて、窒素ガス (N<sub>2</sub>) あるいはアルゴン・ガス (Ar) 等の不活性ガスで置換することにより、酸素や水分を極力低減した雰囲気中において昇温する (図 13 の V2 に対応)。これにより、わずかな酸化が抑制されるために、その後の膜厚や窒素濃度のバラツキを少なくできるだけでなく、本絶縁膜中に混入する水素原子も抑制されるため、界面準位の生成や電子捕獲等の水素に起因した素子劣化も抑制される。引き続き、700 ~ 1000℃ の温度で、トリアリルアミンあるいはこれを含む窒素、アルゴン等の不活性ガスを反応管内に導入する (図 13 の H2 に対応)。これにより、熱的な解離により単原子状窒素が生成されて、図 5 (b) に示すように、酸化膜 23 とシリコン基板 21 との界面付近 21a に窒化処理した膜 22 (膜厚 0.5 ~ 3 nm) が形成される。窒化処理した膜 22 の膜厚は、絶縁膜とシリコン基板 21 との界面の応力を適切にし、正孔トラップの増加やキャリア移動度の低下を抑制するようにしている。また、窒化処理前において膜厚バラツキは小さく、界面も滑らかなので、この窒化処理した膜 22 は膜厚や窒素濃度のバラツキが少なくなる。なお、トリアリルアミンのみを気化させて導入する場合、100 Pa 以下の低圧で行う。この場合、低圧であるので、トリアリルアミンの解離が促進され、単原子状窒素の寿命も長くなり、窒化を効率的に行うことができる。また、トリアリルアミンの解離反応で生成され、ウェハに付着した有機物の脱離も促進される。

【0038】この窒化処理を終了した後、窒素ガス (N<sub>2</sub>) あるいはアルゴン・ガス (Ar) 等の不活性ガスで置換することにより、酸素や水分を極力低減した雰囲気中において降温する (図 13 の V4 に対応)。以上で、絶縁膜の形成が完了する。

【0039】本実施の形態により、酸化膜 23 とシリコン基板 21 の間に窒化処理した膜 22 を有する絶縁膜を

シリコン基板 21 上に形成することができる。本実施の形態では、アンモニアによる窒化とは異なり、窒化処理した膜 22 中の水素が少ないため、電子トラップや界面準位が少なくなる。また、 $N_2O$  等の窒素と酸素の化合物ガス雰囲気を用いて酸窒化する場合、酸化と窒化が同時進行するので、膜厚と膜中窒素濃度を独立に制御しにくいだけでなく、窒素濃度を高めることが困難であるのに対して、本絶縁膜形成方法では、酸化と窒化を個別に行えるので、膜厚と窒素濃度を独立に制御でき、しかも窒素濃度を高めることが可能となる。

【0040】（実施の形態 4）本発明の絶縁膜の形成方法の第 4 の実施の形態を説明する。図 6（a）～

（b）、及び図 14 は、本実施の形態の絶縁膜の形成方法の説明のための工程図及び加熱サイクルの説明図である。図 14 の加熱サイクルの説明図は縦軸にオブティカル・パイロメータ等で測定したウェハ温度を取り、横軸に処理時間をとって示している。本実施の形態では、絶縁膜の形成装置としてランプ加熱型装置を用いている。なお、本実施の形態で述べる窒化処理した膜とは、シリコン基板と酸化膜との界面付近で窒化種が反応することで形成されるものであり、多量の窒素、及び酸素を含んだ膜（SiON）を示している。

【0041】シリコン基板 31 を洗浄することにより、清浄かつ自然酸化膜の無い表面を形成する。その後、窒素ガス（ $N_2$ ）あるいはアルゴン・ガス（Ar）等の不活性ガスで置換するか、または  $10^{-4} \sim 10^{-6}$  Pa の高真空にすることにより、酸素や水分を極力低減した雰囲気中に搬送し、予め窒素ガス（ $N_2$ ）あるいはアルゴン・ガス（Ar）等の不活性ガスで置換するか、または  $10^{-4} \sim 10^{-6}$  Pa の高真空にすることにより、酸素や水分を極力低減した雰囲気に保たれた酸化・窒化用反応管にシリコン基板 31 を設置する。

【0042】次に、予め酸素や水分を極力低減しておいた雰囲気中において昇温する（図 14 の V1 に対応）。これにより、昇温時の酸化による膜質の良くない酸化膜の形成が抑制され、清浄かつ自然酸化膜のないシリコン表面を維持できる。また、ランプ加熱型装置では短時間での昇温、降温ができる為に、さらに自然酸化膜形成が低減される。引き続き、 $700 \sim 1000^\circ\text{C}$  の温度で酸化する（図 14 の H1 に対応）ことにより、酸化・窒化用反応管に導入された清浄かつ自然酸化膜の無いシリコン表面を有するウェハの酸化を行い、図 6（a）に示すように、酸化膜 33 が形成される。特に、本工程を 1 Pa 以下の低圧においておこなうことにより、1 原子層毎に層状に酸化することができる。さらに、酸化性ガスとして、水蒸気（ $H_2O$ ）、オゾン（ $O_3$ ）、またはこれらを含む酸素ガス（ $H_2O/O_2$ 、 $O_3/O_2$ ）とすることにより、小粒径の酸化種の存在により、酸素分子のみでした場合と比較して、本酸化で得られた酸化膜 33 は緻密になるとともに界面の平坦性が良くなる。これらの雰囲気

気では、酸化速度が大きいので、層状に酸化するためには、1 Pa 以下の低圧でおこなう方が良い。このような酸化により形成した酸化膜 33 は、膜厚バラツキが小さく、かつ滑らかな界面をもつ。これにより、以後の工程での窒化処理における膜厚や窒素濃度のバラツキを低減することができる。なお、所望の全絶縁膜厚を得るには、主にこの酸化膜形成時での圧力、時間を調節する。

【0043】この酸化工程に続いて、窒素ガス（ $N_2$ ）あるいはアルゴン・ガス（Ar）等の不活性ガスで置換することにより、酸素や水分を極力低減した雰囲気中において、空冷で降温した後、再度ランプ加熱で昇温する（図 14 の V2 に対応）。これにより、わずかな酸化が抑制されるために、その後の膜厚や窒素濃度のバラツキを少なくできるだけでなく、本絶縁膜中に混入する水素原子も抑制されるため、界面準位の生成や電子捕獲等の水素に起因した素子劣化も抑制できる。また、ランプ加熱型炉では短時間での昇温、降温ができる為に、さらに酸化や水素の混入が低減される。これに引き続いて、 $700 \sim 1150^\circ\text{C}$  の温度で、トリアリルアミンあるいはこれを含む窒素、アルゴン等の不活性ガスを反応管内に導入する（図 14 の H2 に対応）。これにより、熱的な解離により単原子状窒素が生成されて、図 6（b）に示すように、酸化膜 33 とシリコン基板 31 との界面 31a 付近に窒化処理した膜 32（膜厚  $0.5 \sim 3 \text{ nm}$ ）が形成される。窒化処理した膜 32 の膜厚は、絶縁膜とシリコン基板 31 との界面の応力を適切にし、正孔トラップの増加やキャリア移動度の低下を抑制するように設定している。ランプ加熱型炉では短時間での熱処理が可能であるので、窒化処理した膜 32 の膜厚や窒素濃度の制御がしやすい。また、酸化膜 33 の膜厚バラツキは小さく、酸化膜 33 とシリコン基板 31 との界面 31a も滑らかなので、この窒化処理により形成される窒化処理した膜 32 の膜厚や窒素濃度のバラツキは少なくなる。なお、トリアリルアミンのみを気化させて導入する場合、100 Pa 以下の低圧で行う。この場合、低圧であるので、トリアリルアミンの解離が促進され、単原子状窒素の寿命も長くなり、窒化を効率的に行うことができる。また、トリアリルアミンの解離反応で生成され、ウェハに付着した有機物の脱離も促進される。

【0044】この窒化処理を終了した後、窒素ガス（ $N_2$ ）あるいはアルゴン・ガス（Ar）等の不活性ガスで置換することにより、酸素や水分を極力低減した雰囲気中において空冷で降温する（図 14 の V3 に対応）。これで、絶縁膜の形成が完了する。

【0045】本実施の形態により、酸化膜 33 とシリコン基板 31 の間に窒化処理した膜 32 を有する絶縁膜をシリコン基板 1 上に形成することができる。本実施の形態では、アンモニアによる窒化処理とは異なり、窒化膜中の水素が少ないため、電子トラップや界面準位が少なくなる。また、 $N_2O$  等の窒素と酸素の化合物ガス雰囲気

13

気を用いて酸化窒化する場合、酸化と窒化が同時進行するので、膜厚と膜中窒素濃度を独立に制御しにくいだけでなく、窒素濃度を高めることが困難であるのに対して、本絶縁膜の形成方法では、酸化と窒化を個別に行えるので、膜厚と窒素濃度を独立に制御でき、しかも窒素濃度を高めることが可能となる。

【0046】（実施の形態5）本発明の絶縁膜の形成方法の第5の実施の形態を説明する。図7（a）～

（c）、及び図15は、本実施の形態の絶縁膜の形成方法の説明のための工程図及び加熱サイクルの説明図である。図15の加熱サイクルの説明図は縦軸に炉内温度を取り、横軸に処理時間をとって示している。本実施の形態は、絶縁膜の形成装置として抵抗加熱型炉を用いている。なお、本実施の形態で述べる窒化処理した膜とは、シリコン基板と酸化膜との界面付近で窒化種が反応することで形成されるものであり、多量の窒素、及び酸素を含んだ膜（SiON）を示している。

【0047】シリコン基板41を洗浄することにより、清浄かつ自然酸化膜の無い表面を形成する。その後、窒素ガス（N<sub>2</sub>）あるいはアルゴン・ガス（Ar）等の不活性ガスで置換するか、または10<sup>-4</sup>～10<sup>-6</sup>Paの高真空にすることにより、酸素や水分を極力低減した雰囲気中にて搬送し、予め窒素ガス（N<sub>2</sub>）あるいはアルゴン・ガス（Ar）等の不活性ガスで置換するか、または10<sup>-4</sup>～10<sup>-6</sup>Paの高真空にすることにより、酸素や水分を極力低減した雰囲気に保たれた酸化・窒化用反応管にシリコン基板41を設置する。

【0048】次に、予め酸素や水分を極力低減しておいた雰囲気中において昇温する（図15のV1に対応）。これにより、昇温時の自然酸化が抑制され、清浄かつ自然酸化膜のないシリコン表面を維持できる。引き続き、600～900℃の温度で酸化する（図15のH1に対応）ことにより、反応管に導入された清浄かつ自然酸化膜の無いシリコン表面を有するウェハの酸化を行い、図7（a）に示すように、酸化膜43が形成される。特に、本工程を1Pa以下の低圧においておこなうことにより、1原子層毎に層状に酸化することができる。さらに、酸化性ガスとして、水蒸気（H<sub>2</sub>O）、オゾン

（O<sub>3</sub>）、またはこれらを含む酸素ガス（H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>）とすることにより、小粒径の酸化種の存在により、酸素分子のみでした場合と比較して、本酸化工程で得られた酸化膜43は緻密になるとともに界面の平坦性が良くなる。これらの雰囲気では、酸化速度が大きいので、層状に酸化するためには、1Pa以下の低圧でおこなう方がよい。このような酸化により、膜厚バラツキが小さく、かつ滑らかな界面をもつ酸化膜43が形成される。これにより、以後の工程の窒化処理における膜厚や窒素濃度のバラツキを低減することができる。なお、所望の全絶縁膜厚を得るには、主にこの酸化膜形成時での圧力、時間を調節する。

14

【0049】この酸化に続いて、窒素ガス（N<sub>2</sub>）あるいはアルゴン・ガス（Ar）等の不活性ガスで置換することにより、酸素や水分を極力低減した雰囲気中において昇温する（図15のV2に対応）。これにより、わずかな酸化が抑制されるために、その後の膜厚や窒素濃度のバラツキを少なくできるだけでなく、本絶縁膜中に混入する水素原子も抑制されるため、界面準位の生成や電子トラップ等の水素に起因した素子劣化も抑制される。引き続き、700～1000℃の温度で、トリアリルアミンあるいはこれを含む窒素、アルゴン等の不活性ガスを反応管内に導入する（図15のH2に対応）。これにより、熱的な解離により単原子状窒素が生成されて、図7（b）に示すように、酸化膜43とシリコン基板41との界面41a付近に窒化処理した膜42（膜厚0.5～3nm）が形成される。窒化処理した膜42の膜厚は、絶縁膜とシリコン基板41との界面の応力を適切にし、正孔トラップの増加やキャリア移動度の低下を抑制するようにしている。酸化膜43の膜厚バラツキは小さく、界面も滑らかなので、この窒化により形成される窒化処理した膜42は、膜厚や窒素濃度のバラツキが少ない。なお、トリアリルアミンのみを気化させて導入する場合、100Pa以下の低圧で行う。この場合、低圧であるので、トリアリルアミンの解離が促進される他、単原子状窒素の寿命も長くなり、窒化を効率的に行うことができる。また、トリアリルアミンの解離反応で生成され、ウェハに付着した有機物の脱離も促進される。

【0050】この窒化を終了した後、窒素ガス（N<sub>2</sub>）あるいはアルゴン・ガス（Ar）等の不活性ガスで置換することにより、酸素や水分を極力低減した雰囲気中において降温し（図15のV3に対応）、700～950℃の温度で再酸化処理する（図15のH3に対応）。これにより、図7（c）に示すように、酸化処理した膜44（膜厚1～5nm）が形成される。ここで、酸化処理した膜とはシリコン基板と窒化処理した膜との界面付近で酸化種が反応することで形成されるものであり、多量の酸素、及び窒素を含み、酸素成分の多い膜（SiON）を示している。

【0051】酸化種の拡散が窒化処理した膜42中の窒素原子に影響されないようにするために、この再酸化処理は、拡散係数の大きい水蒸気（H<sub>2</sub>O）あるいは原子状酸素（O）を用いなければならない。しかし、水蒸気による再酸化処理では、基板側の界面に多量の電子トラップが形成され、素子の長期的信頼性の点で好ましくない。好ましくは、原子状酸素はオゾン（O<sub>3</sub>）を解離させて生成できるので、オゾン（O<sub>3</sub>）またはこれを含む酸素ガス（O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>）の雰囲気中で再酸化処理を行う。これらの雰囲気では酸化速度が大きい、薄い酸化処理した膜44を形成する場合、酸化種の拡散係数を低下させずに酸化速度を低下させて膜厚制御性を向上させるため、1Pa以下の低圧でおこなう。本酸化により、窒化



処理した膜42中の窒素原子の未結合手を低減し、電子トラップを低減し、プール・フレンケル電流を少なくすることができる。また、絶縁膜とシリコン基板41との界面41aをSi/SiO<sub>2</sub>界面と同様の構造にして界面準位の低減をおこなうとともに、界面41aの歪みの変化やSi<sub>2</sub>=NHなどの窒素が関与する化学種に起因する正孔トラップの増加、あるいはMOS界面に垂直な方向の電界が低い領域でのキャリア移動度の低下などの窒化処理に伴う問題点を解決することができる。酸化処理した膜44の膜厚は、この効果を起こすために適切なものとなっている。さらに、前工程の窒化処理時にトリ

アリルアミンの解離により生成し、ウェハ表面に付着した有機物を本酸化により除去することができる。これは、ゲート絶縁膜形成後のCVD等によるゲート電極形成において、ゲート電極とゲート絶縁膜の界面付近への有機物の混入を防ぐことができる。

【0052】この再酸化処理後、窒素ガス(N<sub>2</sub>)あるいはアルゴン・ガス(Ar)等の不活性ガスで置換することにより、酸素や水分を極力低減した雰囲気中において降温する(図15のV4に対応)。これで、絶縁膜の形成が完了する。

【0053】本実施の形態により、酸化膜43及び酸化処理した膜44の間に窒化処理した膜42を有する絶縁膜をシリコン基板41上に形成することができる。本実施の形態では、アンモニアによる窒化処理とは異なり、窒化処理した膜42中の水素が少ないため、電子トラップや界面準位が少なくなる。また、N<sub>2</sub>O等の窒素と酸素の化合物ガス雰囲気を用いて酸窒化する場合、酸化と窒化が同時進行するので、膜厚と膜中窒素濃度を独立に制御しにいくだけでなく、窒素濃度を高めることが困難であるのに対して、本絶縁膜形成方法では、酸化と窒化を個別に行えるので、膜厚と窒素濃度を独立に制御でき、しかも窒素濃度を高めることが可能となる。さらに、本構造では、窒化処理した膜42とシリコン基板41の間に酸化処理した膜44が存在する為、絶縁膜とシリコン基板41との界面41aをSi/SiO<sub>2</sub>界面と同様の構造にして、界面準位の低減を行なうとともに、Si/SiO<sub>2</sub>界面の歪みの変化やSi<sub>2</sub>=NHなどの窒素が関与する化学種に起因する正孔トラップの増加、あるいはMOS界面に垂直な方向の電界が低い領域での

キャリア移動度の低下などの窒化に伴う問題点を解決することができる。しかも、膜厚や窒素濃度のバラツキが少ない為、良好な絶縁破壊特性を得ることができる。

【0054】(実施の形態6)本発明の絶縁膜の形成方法の第6の実施の形態を説明する。図8(a)～

(c)、及び図16は、本実施の形態の絶縁膜形成方法の説明のための工程図及び加熱サイクルの説明図である。加熱サイクルの説明図は縦軸にオブティカル・パイロメータ等で測定したウェーハ温度を取り、横軸に処理時間をとって示している。本実施の形態では、酸化・窒

化反応室にランプ加熱型装置を用いている。なお、本実施の形態で述べる窒化処理した膜とは、シリコン基板と酸化膜との界面付近で窒化種が反応することで形成されるものであり、多量の窒素、及び酸素を含んだ膜(SiON)を示している。

【0055】シリコン基板51を洗浄することにより、清浄かつ自然酸化膜の無い表面を形成する。その後、窒素ガスあるいはアルゴン・ガス等の不活性ガスで置換するか、または10<sup>-4</sup>～10<sup>-6</sup>Paの高真空にすることにより、酸素や水分を極力低減した雰囲気中にて搬送し、予め窒素ガス(N<sub>2</sub>)あるいはアルゴン・ガス(Ar)等の不活性ガスで置換するか、または10<sup>-4</sup>～10<sup>-6</sup>Paの高真空にすることにより、酸素や水分を極力低減した雰囲気中に保たれた酸化・窒化用反応管にシリコン基板51を設置する。次に、予め酸素や水分を極力低減しておいた雰囲気中において昇温する(図16のV1に対応)。これにより、昇温時の自然酸化が抑制され、清浄かつ自然酸化膜のないシリコン表面を維持できる。また、ランプ加熱型装置では短時間での昇温、降温ができる為に、さらに酸化が低減される。引き続き、700～1000℃の温度で酸化する(図16のH1に対応)ことにより、反応管に導入された清浄かつ自然酸化膜の無いシリコン表面を有するウェーハの酸化を行い、図8

(a)に示すように、酸化膜53が形成される。特に、本工程を1Pa以下の低圧においておこなうことにより、1原子層毎に層状に酸化することができる。さらに、酸化性ガスとして、水蒸気(H<sub>2</sub>O)、オゾン(O<sub>3</sub>)、またはこれらを含む酸素ガス(H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>)とすることにより、小粒径の酸化種の存在により、酸素分子のみでした場合と比較して、本酸化で得られた酸化膜53は緻密になるとともに界面の平坦性が良くなる。これらの雰囲気では、酸化速度が大きいので、層状に酸化するためには、1Pa以下の低圧でおこなう方が良い。このような酸化により形成された酸化膜53は膜厚バラツキが小さく、かつ滑らかな界面をもつ。これにより、窒化処理における膜厚や窒素濃度のバラツキを低減することができる。なお、所望の全絶縁膜厚を得るには、主にこの酸化での圧力、時間を調節する。

【0056】この酸化膜形成工程に続いて、窒素ガス(N<sub>2</sub>)あるいはアルゴン・ガス(Ar)等の不活性ガスで置換することにより、酸素や水分を極力低減した雰囲気中において、空冷で降温した後、再度ランプ加熱で昇温する(図16のV2に対応)。これにより、わずかな酸化が抑制されるために、その後の膜厚や窒素濃度のバラツキを少なくできるだけでなく、本絶縁膜中に混入する水素原子も抑制されるため、界面準位の生成や電子捕獲等の水素に起因した素子劣化も抑制できる。また、ランプ加熱型装置では短時間での昇温、降温ができる為に、さらに酸化や水素の混入が低減される。これに引き

17

続いて、700～1150℃の温度で、トリアリルアミンあるいはこれを含む窒素ガス(N<sub>2</sub>)、アルゴン・ガス(Ar)等の不活性ガスを反応管内に導入する(図16のH2に対応)。これにより、熱的な解離により単原子状窒素が生成されて、図8(b)に示すように、酸化膜53とシリコン基板51との界面51a付近に窒化処理した膜52(膜厚0.5～3nm)が形成される。窒化処理した膜52の膜厚は、絶縁膜とシリコン基板51との界面の応力を適切にし、正孔トラップの増加やキャリア移動度の低下を抑制するようにしている。ランプ加熱型装置では短時間での熱処理が可能であるので、窒化処理した膜52の膜厚や窒素濃度の制御がしやすい。酸化膜43の膜厚バラツキは小さく、界面51aも滑らかなので、この窒化処理により形成される窒化処理した膜52の膜厚や窒素濃度のバラツキは少なくなる。なお、トリアリルアミンのみを気化させて導入する場合、100Pa以下の低圧で行う方が望ましい。この場合、低圧であるので、トリアリルアミンの解離が促進され、単原子状窒素の寿命も長くなり、窒化処理を効率的に行うことができる。また、トリアリルアミンの解離反応で生成され、ウェーハに付着した有機物の脱離も促進される。

【0057】この窒化処理を終了した後、窒素ガス(N<sub>2</sub>)あるいはアルゴン・ガス(Ar)等の不活性ガスで置換することにより、酸素や水分を極力低減した雰囲気中において、空冷で降温した後、再度ランプ加熱で升温し(図16のV3に対応)、700～1000℃の温度で再酸化する(図16のH3に対応)。これにより、図8(c)に示すように、酸化処理した膜54(膜厚1～5nm)が形成される。ここで、酸化処理した膜54は実施の形態5の酸化処理した膜と同義である。酸化種の拡散が窒化処理した膜52中の窒素原子に影響されないようにするために、この再酸化処理は、拡散係数の大きい水蒸気(H<sub>2</sub>O)あるいは原子状酸素(O)を用いなければならない。しかし、水蒸気による再酸化では、基板側の界面に多量の電子トラップが形成され、素子の長期的信頼性の点で好ましくない。原子状酸素はオゾン

(O<sub>3</sub>)を解離させて生成できるので、オゾン(O<sub>3</sub>)またはこれを含む酸素ガス(O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>)の雰囲気中で再酸化を行う。これらの雰囲気では酸化速度が大きい、薄い酸化処理した膜54を形成する場合、酸化種の拡散係数を低下させずに酸化速度を低下させて膜厚制御性を向上させるため、1Pa以下の低圧でおこなう。本酸化により、窒化処理した膜52中の窒素原子の未結合手を低減し、電子トラップを低減し、プール・フレンケル電流を少なくすることができる。また、絶縁膜とシリコン基板51との界面51aをSi/SiO<sub>2</sub>界面と同様の構造にして界面準位の低減をおこなうとともに、界面51aの歪みの変化やSi<sub>2</sub>=NHなどの窒素が関与する化学種に起因する正孔トラップの増加、あるいはMOS界面に垂直な方向の電界が低い領域でのキャリア移動度の低

18

下などの窒化に伴う問題点を解決することができる。

【0058】酸化処理した膜54の膜厚は、この効果を起こすために適切なものとなっている。さらに、前工程の窒化処理時にトリアリルアミンの解離により生成し、ウェーハ表面に付着した有機物を本酸化により除去することができる。これは、ゲート絶縁膜形成後のCVD等によるゲート電極形成において、ゲート電極とゲート絶縁膜の界面付近への有機物の混入を防ぐことができる。

【0059】この再酸化処理後、窒素ガス(N<sub>2</sub>)あるいはアルゴン・ガス(Ar)等の不活性ガスで置換することにより、酸素や水分を極力低減した雰囲気中において空冷で降温する(図6のV4に対応)。これで、絶縁膜の形成が完了する。

【0060】本実施の形態により、酸化膜53及び酸化処理した膜54の間に窒化処理した膜52を有する絶縁膜をシリコン基板51上に形成することができる。本実施の形態では、アンモニアによる窒化処理とは異なり、窒化処理した膜中の水素が少ないため、電子トラップや界面準位が少なくなる。また、N<sub>2</sub>O等の窒素と酸素の化合物ガス雰囲気を用いて酸窒化する場合、酸化と窒化が同時進行するので、膜厚と膜中窒素濃度を独立に制御しにくいだけでなく、窒素濃度を高めることが困難であるのに対して、本絶縁膜形成方法では、酸化と窒化を個別に行えるので、膜厚と窒素濃度を独立に制御でき、しかも窒素濃度を高めることが可能となる。

【0061】さらに、本構造では、窒化処理した膜52とシリコン基板51の間に酸化処理した膜54が存在する為、絶縁膜とシリコン基板51との界面51aをSi/SiO<sub>2</sub>界面と同様の構造にして、界面準位の低減を行なうとともに、Si/SiO<sub>2</sub>界面の歪みの変化やSi<sub>2</sub>=NHなどの窒素が関与する化学種に起因する正孔トラップの増加、あるいはMOS界面に垂直な方向の電界が低い領域でのキャリア移動度の低下などの窒化に伴う問題点を解決することができる。しかも、膜厚や窒素濃度のバラツキが少ない為、良好な絶縁破壊特性を得ることができる。

【0062】(実施の形態7)本発明の絶縁膜の形成方法の第7の実施の形態を説明する。図9(a)～

(e)、及び図17は、本実施の形態の絶縁膜形成方法の説明のための工程図及び加熱サイクルの説明図である。図17の加熱サイクル説明図は縦軸に炉内温度を取り、横軸に処理時間をとって示している。本実施の形態では、抵抗加熱型炉を用いている。なお、本実施の形態で述べる窒化処理した膜とは、シリコン基板と酸化膜との界面付近で窒化種が反応することで形成されるものであり、多量の窒素、及び酸素を含んだ膜(SiON)を示している。

【0063】シリコン基板61を洗浄することにより、清浄かつ自然酸化膜の無い表面を形成する。その後、窒素ガス(N<sub>2</sub>)あるいはアルゴン・ガス(Ar)等の不

19

活性ガスで置換するか、または $10^{-4} \sim 10^{-6}$  Pa の高真空にすることにより、酸素や水分を極力低減した雰囲気中にて搬送し、予め窒素ガス ( $N_2$ ) あるいはアルゴン・ガス ( $Ar$ ) 等の不活性ガスで置換するか、または $10^{-4} \sim 10^{-6}$  Pa の高真空にすることにより、酸素や水分を極力低減した雰囲気中に保たれた酸化・窒化反応管にシリコン基板 61 を設置する。

【0064】次に、予め酸素や水分を極力低減しておいた雰囲気中において昇温する (図 17 の V1 に対応)。これにより、昇温時の酸化による膜質の良くない自然酸化膜の形成が抑制され、清浄かつ自然酸化膜のないシリコン表面を維持できる。なお、炉内温度は $700^\circ\text{C}$ 以下なので、窒素ガス雰囲気であっても、シリコン基板 61 の表面は窒化しない。引き続き、 $300 \sim 700^\circ\text{C}$  の温度で酸化する (図 17 の H1) ことにより、酸化・窒化反応管に導入された清浄かつ自然酸化膜の無いシリコン表面を有するウェーハの酸化を緩やかにおこない、図 9 (a) に示すように、酸化膜 63 (膜厚  $0.3 \sim 1 \text{ nm}$ ) が形成される。特に、本工程を  $1 \text{ Pa}$  以下の低圧においておこなうことにより、1 原子層毎に層状に酸化することができる。さらに、酸化性ガスとして、水蒸気 ( $H_2O$ )、オゾン ( $O_3$ )、またはこれらを含む酸素ガス ( $H_2O/O_2$ 、 $O_3/O_2$ ) とすることにより、小粒径の酸化種の存在により、酸素分子のみでした場合と比較して、本酸化で得られた酸化膜 63 は緻密になるとともに界面の平坦性が良くなる。これらの雰囲気では、酸化速度が大きいので、層状に酸化するためには、 $1 \text{ Pa}$  以下の低圧でおこなう方がよい。このような酸化により形成される酸化膜 63 は、膜厚バラツキが小さく、かつ滑らかな界面をもつ。これにより、以下の窒化処理における膜厚や窒素濃度のバラツキを低減することができる。

【0065】この酸化膜形成工程に続いて、窒素ガス ( $N_2$ ) あるいはアルゴン・ガス ( $Ar$ ) 等の不活性ガスで置換することにより、酸素や水分を極力低減した雰囲気中において昇温し (図 17 の V2 に対応)、 $700 \sim 1000^\circ\text{C}$  の温度で、トリアリルアミンあるいはこれを含む窒素、アルゴン等の不活性ガスを反応管内に導入する (図 17 の H2 に対応)。これにより、熱的な解離により単原子状窒素が生成されて、図 9 (b) に示すように、酸化膜 63 とシリコン基板 61 との界面 61a 付近に窒化処理した膜 62 (膜厚  $0.5 \sim 3 \text{ nm}$ ) が形成される。本窒化処理前での絶縁膜全体の膜厚バラツキは小さく、界面 61a も滑らかなので、この窒化処理した膜 62 は、膜厚や窒素濃度のバラツキが少ない。なお、トリアリルアミンのみを気化させて導入する場合、 $100 \text{ Pa}$  以下の低圧で行う。この場合、低圧であるので、トリアリルアミンの解離が促進され、単原子状窒素の寿命も長くなり、窒化を効率的に行うことができる。また、トリアリルアミンの解離反応で生成され、ウェーハに付着した有機物の脱離も促進される。

20

【0066】この工程を終了した後、窒素ガス ( $N_2$ ) あるいはアルゴン・ガス ( $Ar$ ) 等の不活性ガスで置換することにより、酸素や水分を極力低減した雰囲気中において降温し (図 17 の V3 に対応)、 $700 \sim 950^\circ\text{C}$  の温度で酸化する (図 17 の H3 に対応)。これにより、図 9 (c) に示すように、酸化処理した膜 64 が形成される。ここで、酸化処理した膜 64 は実施の形態 5 の酸化処理した膜と同義である。酸化種の拡散が窒化処理した膜 62 中の窒素原子に影響されないようにするために、この酸化は、拡散係数の大きい水蒸気 ( $H_2O$ ) あるいは原子状酸素 ( $O$ ) を用いなければならない。しかし、水蒸気による酸化では、基板側の界面に多量の電子トラップが形成され、素子の長期的信頼性の点で好ましくない。原子状酸素はオゾン ( $O_3$ ) を解離させて生成できるので、オゾン ( $O_3$ ) またはこれを含む酸素ガス ( $O_3/O_2$ ) の雰囲気中で酸化を行う方がよい。この雰囲気では酸化速度が大きい、薄い酸化処理した膜 64 を形成する場合、酸化種の拡散係数を低下させずに酸化速度を低下させて膜厚制御性を向上させるため、 $1 \text{ Pa}$  以下の低圧でおこなう。この場合、酸化にオゾンを用いているので、比較的低温で酸化できるので、窒素濃度プロファイルの再分布は起こりにくい。所望の全絶縁膜厚を得るには、主にこの酸化での圧力、時間を調節する。本酸化処理により、窒化処理した膜 62 中の窒素原子の未結合手を低減し、電子トラップを低減し、プール・フレンケル電流を少なくすることができる。

【0067】この再酸化処理工程後、窒素ガス ( $N_2$ ) あるいはアルゴン・ガス ( $Ar$ ) 等の不活性ガスで置換することにより、酸素や水分を極力低減した雰囲気中において昇温し (図 17 の V4 に対応)、 $700 \sim 1000^\circ\text{C}$  の温度で、トリアリルアミンあるいはこれを含む窒素ガス ( $N_2$ )、アルゴン・ガス ( $Ar$ ) 等の不活性ガスを酸化・窒化反応管内に導入する (図 17 の H4 に対応)。これにより、熱的な解離により単原子状窒素が生成されて、図 9 (d) に示すように、酸化膜 64 とシリコン 61 との界面 61a 付近に窒化処理した膜 65 (膜厚  $0.5 \sim 3 \text{ nm}$ ) が形成される。窒化処理した膜 65 の膜厚は、絶縁膜とシリコン基板 61 との界面の応力を適切にし、正孔トラップの増加やキャリア移動度の低下を抑制するようにしている。窒化処理前での絶縁膜全体の膜厚バラツキは小さく、界面も滑らかなので、この窒化処理により形成される窒化処理した膜 65 は、膜厚や窒素濃度のバラツキが少ない。なお、トリアリルアミンのみを気化させて導入する場合、 $100 \text{ Pa}$  以下の低圧で行う。この場合、低圧であるので、トリアリルアミンの解離が促進され、単原子状窒素の寿命も長くなり、窒化を効率的に行うことができる。また、トリアリルアミンの解離反応で生成され、ウェーハに付着した有機物の脱離も促進される。

【0068】この工程を終了した後、窒素ガス ( $N_2$ )

21

あるいはアルゴン・ガス (Ar) 等の不活性ガスで置換することにより、酸素や水分を極力低減した雰囲気中において降温し (図 17 の V5 に対応)、700~950℃の温度で再酸化する (図 17 の H5 に対応)。これにより、図 9 (e) に示すように、酸化処理した膜 66

(膜厚 1~5 nm) が形成される。酸化種の拡散が窒化処理した膜 62、65 中の窒素原子に影響されないようにするために、この再酸化工程は、拡散係数の大きい水蒸気 (H<sub>2</sub>O) あるいは原子状酸素 (O) を用いなければならない。しかし、水蒸気による再酸化では、基板側の界面に多量の電子トラップが形成され、素子の長期的信頼性の点で好ましくない。原子状酸素はオゾン

(O<sub>3</sub>) を解離させて生成できるので、オゾン (O<sub>3</sub>) またはこれを含む酸素ガス (O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>) の雰囲気中で再酸化を行う方がよい。この雰囲気では酸化速度が大きい、薄い酸化処理した膜 66 を形成する場合、酸化種の拡散係数を低下させずに酸化速度を低下させて膜厚制御性を向上させるため、1 Pa 以下の低圧でおこなう。この場合、酸化にオゾンを用いているので、比較的低温で酸化できるので、窒素濃度プロファイルの再分布は起こりにくい。本酸化処理により、窒化処理した膜 65 中の窒素原子の未結合手を低減し、電子トラップを低減し、プール・フレンケル電流を少なくすることができる。また、絶縁膜とシリコン基板 61 との界面 61a を Si/SiO<sub>2</sub> 界面と同様の構造にして界面準位の低減をおこなうとともに、界面 61a の歪みの変化や Si<sub>2</sub>=NH などの窒素が関与する化学種に起因する正孔トラップの増加、あるいは MOS 界面に垂直な方向の電界が低い領域でのキャリア移動度の低下などの窒化に伴う問題点を解決することができる。酸化処理した膜 66 の膜厚は、この効果を起こすために適切なものとなっている。

【0069】この酸化工程後、窒素ガスあるいはアルゴン・ガス等の不活性ガスで置換することにより、酸素や水分を極力低減した雰囲気中において降温する (図 17 の V6 に対応)。以上の工程を経て、絶縁膜の形成が完了する。

【0070】本実施の形態により、酸化膜 63、酸化処理した膜 64、66 の間に窒化膜 62、65 を有する絶縁膜をシリコン基板 61 上に形成することができる。本実施の形態では、アンモニアによる窒化処理とは異なり、窒化処理した膜中の水素が少ないため、電子トラップや界面準位が少なくなる。又、N<sub>2</sub>O 等の窒素と酸素の化合物ガス雰囲気を用いて酸化窒化する場合、酸化と窒化が同時進行するので、膜厚と膜中窒素濃度を独立に制御しにだけでなく、窒素濃度を高めることが困難であるのに対して、本絶縁膜形成方法では、酸化と窒化を個別に行えるので、膜厚と窒素濃度を独立に制御でき、しかも窒素濃度を高めることが可能となる。さらに、本絶縁膜構造では、ボロンや水素のゲート側から基板までの拡散が窒化処理した膜 62 及び 65 の存在によ

22

り抑制されるため、いわゆる“ボロンの突き抜け”や層間シリコン酸化膜中の水分に起因するホットキャリアによる素子劣化の増大を解決できる。特に、本絶縁膜構造において、窒化処理した膜 65 の窒素濃度が窒化処理した膜 62 よりも比較的小さくし、窒化処理した膜 65 とシリコン基板 61 の間に酸化処理した膜 66 を形成することにより、これらの問題を効果的に解決できるだけでなく、Si/SiO<sub>2</sub> 界面の歪みの変化や Si<sub>2</sub>=NH などの窒素が関与する化学種に起因する正孔トラップの増加、あるいは MOS 界面に垂直な方向の電界が低い領域でのキャリア移動度の低下などの窒化処理に伴う問題点を解決することができる。しかも、本実施の形態の作製方法を用いることにより、膜厚や窒素濃度のバラツキが少ない為、良好な絶縁破壊特性を得ることができる。

【0071】(実施の形態 8) 本発明の絶縁膜の形成方法の第 8 の実施の形態を説明する。図 10 (a) ~

(e) 及び図 18 は、本実施の形態の絶縁膜形成方法の説明のための工程図及び加熱サイクルの説明図である。図 18 に加熱サイクルの説明図は縦軸にオプティカル・パイロメータ等で測定したウェーハ温度を取り、横軸に処理時間をとって示している。本実施の形態では、ランプ加熱型装置を用いている。なお、本実施の形態で述べる窒化処理した膜とは、シリコン基板と酸化膜との界面付近で窒化種が反応することで形成されるものであり、多量の窒素、及び酸素を含んだ膜 (SiON) を示している。

【0072】シリコン基板 71 を洗浄することにより、清浄かつ自然酸化膜の無い表面を形成する。その後、窒素ガスあるいはアルゴン・ガス等の不活性ガスで置換するか、または 10<sup>-4</sup>~10<sup>-6</sup> Pa の高真空にすることにより、酸素や水分を極力低減した雰囲気中にて搬送し、予め窒素ガス (N<sub>2</sub>) あるいはアルゴン・ガス (Ar) 等の不活性ガスで置換するか、または 10<sup>-4</sup>~10<sup>-6</sup> Pa の高真空にすることにより、酸素や水分を極力低減した雰囲気中に保たれた酸化・窒化用反応管にシリコン基板 71 を設置する。

【0073】次に、予め酸素や水分を極力低減しておいた雰囲気中において昇温する (図 18 の V1 に対応)。これにより、昇温時の酸化による膜質の良くない自然酸化膜の形成が抑制され、清浄かつ自然酸化膜のないシリコン表面を維持できる。また、ランプ加熱型装置では短時間での昇温、降温ができる為に、さらに自然酸化が低減される。なお、ウェーハ温度は 700℃以下なので、窒素ガス雰囲気であっても、シリコン基板 71 の表面は窒化しない。引き続き、300~700℃の温度で酸化する (図 18 の H1) ことにより、酸化・窒化用反応管に導入された清浄かつ自然酸化膜の無いシリコン表面を有するウェーハの酸化を緩やかにおこない、図 10

(a) に示すように、酸化膜 73 (膜厚 0.3~1 nm) が形成される。特に、本工程を 1 Pa 以下の低圧に

23

おいておこなうことにより、1原子層毎に層状に酸化することができる。さらに、酸化性ガスとして、水蒸気 ( $\text{H}_2\text{O}$ )、オゾン ( $\text{O}_3$ )、またはこれらを含む酸素ガス ( $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3/\text{O}_2$ ) とすることにより、小粒径の酸化種の存在により、酸素分子のみでした場合と比較して、本酸化で得られた酸化膜73は緻密になるとともに界面の平坦性が良くなる。これらの雰囲気では、酸化速度が大きいので、層状に酸化するためには、1 Pa 以下の低圧でおこなう方がよい。このような酸化により形成される酸化膜73は、膜厚バラツキが小さく、かつ滑らかな界面をもつ。これにより、以後の工程の窒化処理における膜厚や窒素濃度のバラツキを低減することができる。

【0074】この酸化膜形成工程に続いて、窒素ガス ( $\text{N}_2$ ) あるいはアルゴン・ガス ( $\text{Ar}$ ) 等の不活性ガスで置換することにより、酸素や水分を極力低減した雰囲気中において、空冷で降温した後、再度ランプ加熱型装置で昇温する (図18のV2に対応)。これにより、わずかな自然酸化が抑制されるために、その後の膜厚や窒素濃度のバラツキを少なくできるだけでなく、本絶縁膜中に混入する水素原子も抑制されるため、界面準位の生成や電子捕獲等の水素に起因した素子劣化も抑制できる。また、ランプ加熱型装置では短時間での昇温、降温ができる為に、さらに酸化や水素の混入が低減される。これに引き続いて、700～1150℃の温度で、トリアリルアミンあるいはこれを含む窒素ガス ( $\text{N}_2$ )、アルゴン・ガス ( $\text{Ar}$ ) 等の不活性ガスを反応管内に導入する (図18のH2に対応)。これにより、熱的な解離により単原子状窒素が生成されて、図3 (b) に示すように、シリコン基板71との界面71a付近に窒化処理した膜72 (膜厚0.5～3 nm) が形成される。ランプ加熱型装置では短時間での熱処理が可能であるので、窒化処理した膜72の膜厚や窒素濃度の制御がしやすい。本窒化前での絶縁膜全体の膜厚バラツキは小さく、界面71aも滑らかなので、この窒化により形成される窒化処理した膜72は、膜厚や窒素濃度のバラツキが少ない。なお、トリアリルアミンのみを気化させて導入する場合、100 Pa 以下の低圧で行う。この場合、低圧であるので、トリアリルアミンの解離が促進される他、単原子状窒素の寿命も長くなり、窒化を効率的に行うことができる。また、トリアリルアミンの解離反応で生成され、ウェーハに付着した有機物の脱離も促進される。

【0075】この工程を終了した後、窒素ガス ( $\text{N}_2$ ) あるいはアルゴン・ガス ( $\text{Ar}$ ) 等の不活性ガスで置換することにより、酸素や水分を極力低減した雰囲気中において、空冷で降温した後、再度ランプ加熱型装置で昇温し (図18のV3に対応)、700～1000℃の温度で酸化する (図18のH3に対応)。これにより、図10 (c) に示すように、酸化処理した膜74が形成される。酸化種の拡散が窒化処理した膜72中の窒素原子

24

に影響されないようにするために、この酸化は、拡散係数の大きい水蒸気 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) あるいは原子状酸素 ( $\text{O}$ ) を用いなければならない。しかし、水蒸気による酸化では、基板側の界面に多量の電子トラップが形成され、素子の長期的信頼性の点で好ましくない。原子状酸素はオゾン ( $\text{O}_3$ ) を解離させて生成できるので、オゾン

( $\text{O}_3$ ) またはこれを含む酸素ガス ( $\text{O}_3/\text{O}_2$ ) の雰囲気中で酸化を行う。これらの雰囲気では酸化速度が大きい、薄い酸化処理した膜74を形成する場合、酸化種の拡散係数を低下させずに酸化速度を低下させて膜厚制御性を向上させるため、1 Pa 以下の低圧でおこなう。この場合、酸化処理工程にオゾンを用いているので、比較的低温で酸化できるので、窒素濃度プロファイルの再分布は起こりにくい。また、ランプ加熱型装置では高温で短時間の酸化ができるので、酸化種の拡散係数をさらに大きくでき、酸化種の拡散が窒素原子に影響されなくなる。所望の全絶縁膜厚を得るには、主にこの酸化での圧力、時間を調節する。本酸化工程により、窒化処理した膜72中の窒素原子の未結合手を低減し、電子トラップを低減し、プール・フレネル電流を少なくすることができる。

【0076】この酸化工程後、窒素ガス ( $\text{N}_2$ ) あるいはアルゴン・ガス ( $\text{Ar}$ ) 等の不活性ガスで置換することにより、酸素や水分を極力低減した雰囲気中において、空冷で降温した後、再度ランプ加熱で昇温し (図18のV4に対応)、700～1150℃の温度で、トリアリルアミンあるいはこれを含む窒素、アルゴン等の不活性ガスを反応管内に導入する (図18のH4に対応)。これにより、熱的な解離により単原子状窒素が生成されて、図10 (d) に示すように、酸化膜74とシリコン71との界面71a付近に窒化処理した膜75 (膜厚0.5～3 nm) が形成される。

【0077】窒化処理した膜75の膜厚は、絶縁膜とシリコン基板71との界面の応力を適切にし、正孔トラップの増加やキャリア移動度の低下を抑制するようにしている。ランプ加熱型装置では短時間での熱処理が可能であるので、窒化処理した膜75の膜厚や窒素濃度の制御がしやすい。窒化前での絶縁膜全体の膜厚バラツキは小さく、界面も滑らかなので、この窒化処理した膜75は、膜厚や窒素濃度のバラツキが少ない。なお、トリアリルアミンのみを気化させて導入する場合、100 Pa 以下の低圧で行う。この場合、低圧であるので、トリアリルアミンの解離が促進され、単原子状窒素の寿命も長くなり、窒化を効率的に行うことができる。また、トリアリルアミンの解離反応で生成され、ウェーハに付着した有機物の脱離も促進される。

【0078】この工程を終了した後、窒素ガス ( $\text{N}_2$ ) あるいはアルゴン・ガス ( $\text{Ar}$ ) 等の不活性ガスで置換することにより、酸素や水分を極力低減した雰囲気中において、空冷で降温した後、再度ランプ加熱型装置で昇

25

温し（図18のV5に対応）、700～1000℃の温度で再酸化する（図18のH5に対応）。これにより、図10（e）に示すように、酸化処理した膜76（膜厚1～5nm）が形成される。

【0079】酸化種の拡散が窒化処理した膜72、75中の窒素原子に影響されないようにするために、この再酸化工程は、拡散係数の大きい水蒸気（H<sub>2</sub>O）あるいは原子状酸素（O）を用いなければならない。しかし、水蒸気による再酸化では、基板側の界面に多量の電子トラップが形成され、素子の長期的信頼性の面で好ましくない。原子状酸素はオゾン（O<sub>3</sub>）を解離させて生成できるので、オゾン（O<sub>3</sub>）またはこれを含む酸素ガス

（O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>）の雰囲気中で再酸化処理を行う方が良い。この雰囲気では酸化速度が大きい、薄い酸化処理した膜76を形成する場合、酸化種の拡散係数を低下させずに酸化速度を低下させて膜厚制御性を向上させるため、1Pa以下の低圧でおこなう。この場合、酸化に酸素ではなくオゾンを用いているので、比較的低温で酸化できるので、窒素濃度プロファイルの再分布は起こりにくい。この場合、酸化にオゾンを用いているので、比較的低温で酸化できるので、窒素濃度プロファイルの再分布は起こりにくい。また、ランプ加熱型装置では高温短時間の酸化ができるので、酸化種の拡散係数をさらに大きくでき、酸化種の拡散が窒素原子に影響されなくなる。本酸化により、窒化処理した膜75中の窒素原子の未結合手を低減し、電子トラップを低減し、プール・フレンケル電流を少なくすることができる。また、絶縁膜とシリコン基板71との界面71aをSi/SiO<sub>2</sub>界面と同様の構造にして界面準位の低減をおこなうとともに、界面71aの歪みの変化やSi<sub>2</sub>=NHなどの窒素が関与する化学種に起因する正孔トラップの増加、あるいはMOS界面に垂直な方向の電界が低い領域でのキャリア移動度の低下などの窒化に伴う問題点を解決することができる。酸化処理した膜76の膜厚は、この効果を起こすために適切なものとなっている。

【0080】この酸化の後、窒素ガスあるいはアルゴン・ガス等の不活性ガスで置換することにより、酸素や水分を極力低減した雰囲気中において降温する（図18のV6に対応）。以上の工程を経て、絶縁膜の形成が完了する。

【0081】本実施の形態により、酸化膜73、酸化処理した74、76の間に窒化処理した膜72、75を有する絶縁膜をシリコン基板71上に形成することができる。本実施の形態では、アンモニアによる窒化処理とは異なり、窒化処理した膜中の水素が少ないため、電子トラップや界面準位が少なくなる。また、N<sub>2</sub>O等の窒素と酸素の化合物ガス雰囲気を用いて酸窒化する場合、酸化と窒化が同時進行するので、膜厚と膜中窒素濃度を独立に制御しにいくだけでなく、窒素濃度を高めることが困難であるのに対して、本絶縁膜形成方法では、酸化と

26

窒化を個別に行えるので、膜厚と窒素濃度を独立に制御でき、しかも窒素濃度を高めることが可能となる。さらに、本絶縁膜構造では、ボロンや水素のゲート側から基板までの拡散が窒化処理した膜72、76の存在により抑制されるため、いわゆる“ボロンの突き抜け”や層間シリコン酸化膜中の水分に起因するホットキャリアによる素子劣化の増大を解決できる。特に、本絶縁膜構造において、窒化処理した膜75の窒素濃度が窒化処理した膜72よりも比較的小さくし、窒化処理した膜75とシリコン基板71の間に酸化処理した膜76を形成することにより、これらの問題を効果的に解決できるだけでなく、Si/SiO<sub>2</sub>界面の歪みの変化やSi<sub>2</sub>=NHなどの窒素が関与する化学種に起因する正孔トラップの増加、あるいはMOS界面に垂直な方向の電界が低い領域でのキャリア移動度の低下などの酸窒化に伴う問題点を解決することができる。しかも、本実施の形態の作製方法を用いることにより、膜厚や窒素濃度のバラツキが少ない為、良好な絶縁破壊特性を得ることができる。

【0082】なお、実施の形態7、8の窒化処理した膜は2層に限るものではなく、酸化処理した膜/窒化処理した膜/酸化処理した膜をより多層にしてもよい。多層化により、更にボロンや水素のゲートから基板への拡散をより抑制することができる。

【0083】また、実施の形態1～8の窒素含有分子のガスはトリアリアルアミンに限るものではない。酸素原子を含まず、窒素原子と水素原子の結合（N-H）も有しない化合物で、高温で解離し単原子状窒素を生成するガスであればよく、例えば、アジド類がある。なお、アルカリ塩でないアジド類、例えばエチルアジド（C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>）等を用いる方が、絶縁膜中の可動電荷の低減上望ましい。

【0084】

【発明の効果】以上より明らかなように、請求項1に記載の絶縁膜の形成方法によれば、窒素含有分子のガスは酸素原子を含まないため、一酸化窒素（NO）、一酸化二窒素（N<sub>2</sub>O）、二酸化窒素（NO<sub>2</sub>）などの窒素と酸素の化合物ガス雰囲気を用いて酸窒化する場合とは異なり、酸化を伴わずに窒化ができる。また、本窒素含有分子のガスは窒素原子と水素原子の結合（N-H）を持たないので、アンモニアによる窒化とは異なり、窒化に伴う水素原子の絶縁膜中への混入が少なくすることができる。この結果、電子トラップや界面準位を少なくすることができるとともに、プール・フレンケル伝導機構による電流を少なくすることができる。さらに、膜厚3nm以下の直接トンネリングを引き起こすゲート酸化膜を用いずとも、この窒化方法でシリコン基板上に窒化膜を形成することにより、ゲート・リークを抑制しつつ、大きなゲート容量を確保して、MOSFETの電流駆動力を向上させることができる。

【0085】請求項2、3、4に記載の絶縁膜の形成方

27

法によれば、請求項 1 記載の上記単原子状窒素を生成する窒素含有分子のガスとして、アミン類あるいはアジド類を用いる。ここでは、アミン類の窒素含有分子のガスの熱的な解離で生成した単原子状窒素が窒化を引き起こすので好ましい。特に、請求項 2 に記載の上記アミン類として、トリアリルアミン ( $(C_3H_5)_3N$ )、アジド類としてエチルアジド ( $C_2H_5N_3$ ) を用いることが好ましい。エチルアジドはアルカリ金属塩ではないので、絶縁膜中へのアルカリ金属の混入により形成される可動電荷を無くすることができる。

【0086】請求項 5 に記載の絶縁膜の形成方法によれば、窒素含有分子のガスを減圧下で用いることによって、上述の窒素含有分子のガスの熱的な解離を促進するとともに、生成した原子状窒素の寿命が長くなるので、効率的に窒化を行うことが可能となる。また、上述の窒素含有分子のガスの熱的な解離により生成される物質、特に有機物がシリコン基板表面へ付着しても脱離しやすくなることができる。上記窒素含有分子のガスがトリアリルアミンのような液化ガスである場合、減圧状態を蒸気圧以下にすることにより、直接反応管内に導入することができる。以上のことから、窒化の効率（所定膜厚を得るのに必要なガスの量）を向上させるとともに、有機物のウェーハ表面への付着を抑制できる。

【0087】請求項 6 に記載の絶縁膜の形成方法によれば、蒸気圧以上の圧力もしくは常圧でも窒化处理することができ、高真空室を必要としない簡単な酸化・窒化用反応室にすることができる。

【0088】請求項 7 に記載の絶縁膜形成方法によれば、窒化膜中の窒素原子の未結合手を酸化によって低減することができる。さらに、窒化膜とシリコン基板との界面に酸化膜が形成されるので、シリコン基板界面と絶縁膜との界面を良好にすることができる。従って、窒化膜中の電子トラップや界面準位をさらに低減することができ、プール・フレンケル伝導機構によるリーク電流をさらに低減することができる。また、有機化合物系の窒素含有分子のガスを用いた場合、有機化合物系ガスから発生しシリコン基板上に付着した有機物を除去することもできる。これにより、例えばゲート電極を形成するような場合には、ゲート電極とゲート絶縁膜との界面付近の有機物の混入を防ぐことができる。

【0089】請求項 8 に記載の絶縁膜の形成方法は、酸化膜とシリコン基板との間に窒化处理した膜が形成されており、窒化处理した膜中に水素少ないので電子トラップや界面準位の少ない、酸化窒化膜が形成できる。また、酸化と窒化を別々の工程で行うので、膜厚と窒素濃度を独立に制御でき、また、窒素濃度を高めることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明で用いたトリルアミンの構造式である。

【図 2】トリルアミンの 300℃における解析反応の質

28

量分析結果を示す図である。

【図 3】本発明にかかる絶縁膜形成方法による形成工程を示す図である。

【図 4】本発明にかかる絶縁膜形成方法による形成工程を示す図である。

【図 5】本発明にかかる絶縁膜形成方法による形成工程を示す図である。

【図 6】本発明にかかる絶縁膜形成方法による形成工程を示す図である。

10 【図 7】本発明にかかる絶縁膜形成方法による形成工程を示す図である。

【図 8】本発明にかかる絶縁膜形成方法による形成工程を示す図である。

【図 9】本発明にかかる絶縁膜形成方法による形成工程を示す図である。

【図 10】本発明にかかる絶縁膜形成方法による形成工程を示す図である。

【図 11】本発明にかかる絶縁膜形成方法による加熱サイクルの説明図である。

20 【図 12】本発明にかかる絶縁膜形成方法による加熱サイクルの説明図である。

【図 13】本発明にかかる絶縁膜形成方法による加熱サイクルの説明図である。

【図 14】本発明にかかる絶縁膜形成方法による加熱サイクルの説明図である。

【図 15】本発明にかかる絶縁膜形成方法による加熱サイクルの説明図である。

【図 16】本発明にかかる絶縁膜形成方法による加熱サイクルの説明図である。

30 【図 17】本発明にかかる絶縁膜形成方法による加熱サイクルの説明図である。

【図 18】本発明にかかる絶縁膜形成方法による加熱サイクルの説明図である。

【図 19】本発明にかかる絶縁膜形成方法による加熱サイクルの説明図である。

#### 【符号の説明】

1、11、21、31、41、51、61、71 シリコン基板

2、12 窒化膜

40 13 酸化処理した膜

22、32、42、52、62、65、72、75 窒化处理した膜

23、33、43、53、63、73 酸化膜

44、54、64、66、74、76 酸化処理した膜

110 ウェーハ

111、119 キャリア

113 処理前・カセット室

114 洗浄室

115 酸化・窒化用チャンバ

50 116 処理後・カセット室

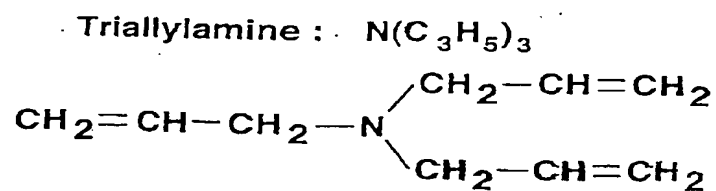
29

117A~D 通路

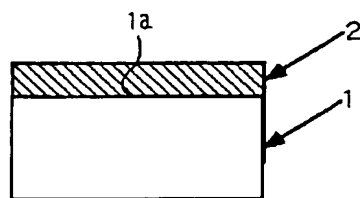
30

\* 118A~C バルブ

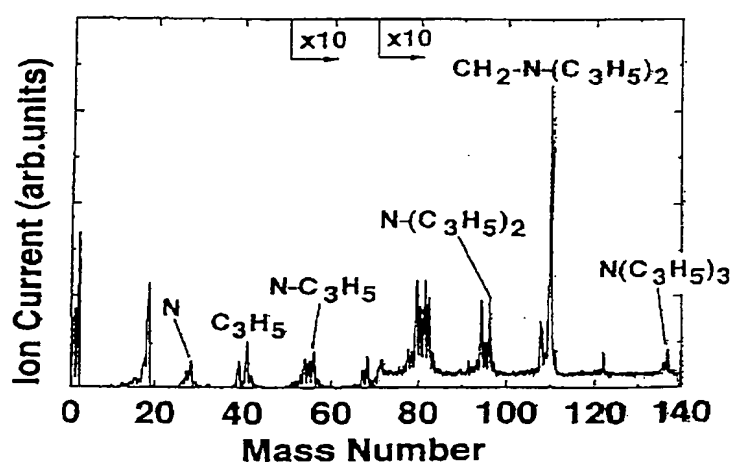
【図 1】



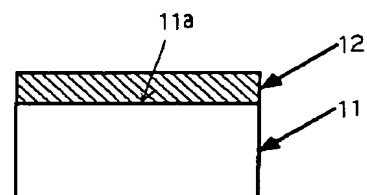
【図 3】



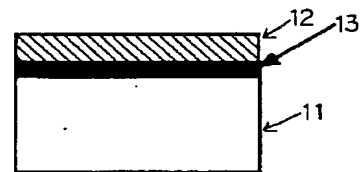
【図 2】



【図 4】

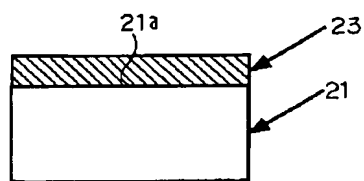


(a)

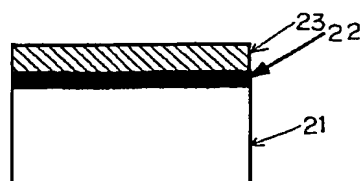


(b)

【図 5】

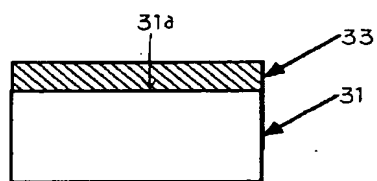


(a)

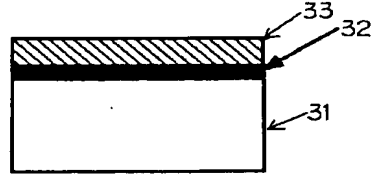


(b)

【図 6】

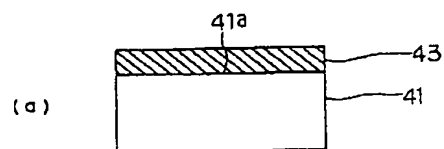


(a)

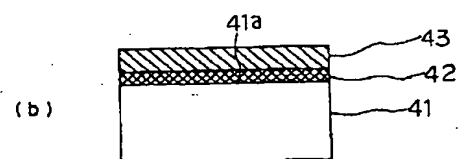


(b)

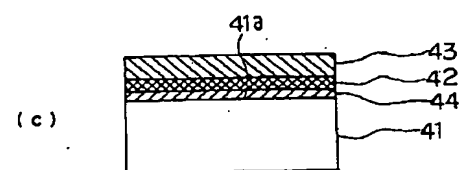
【図 7】



(a)



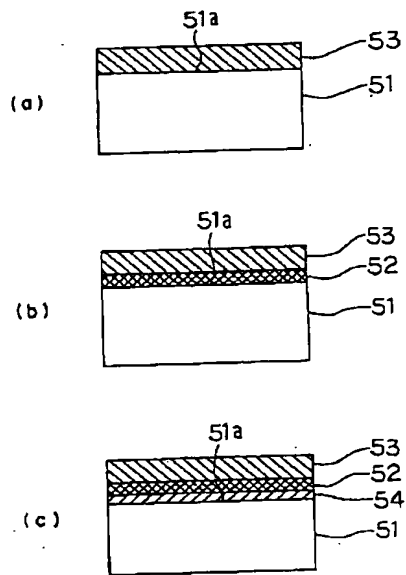
(b)



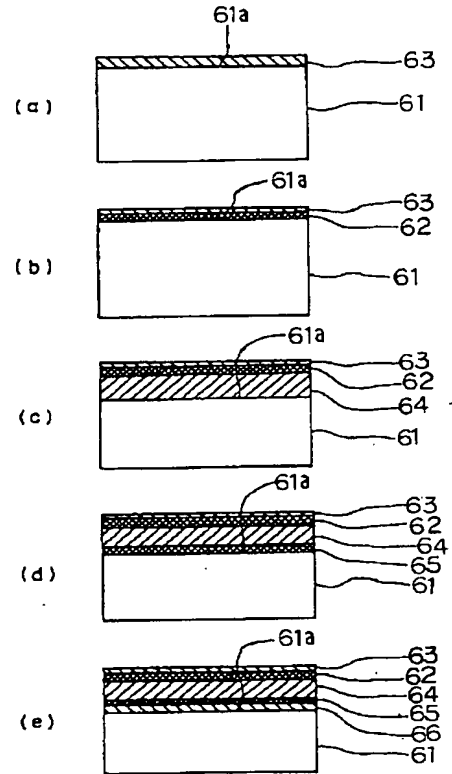
(c)



【図8】

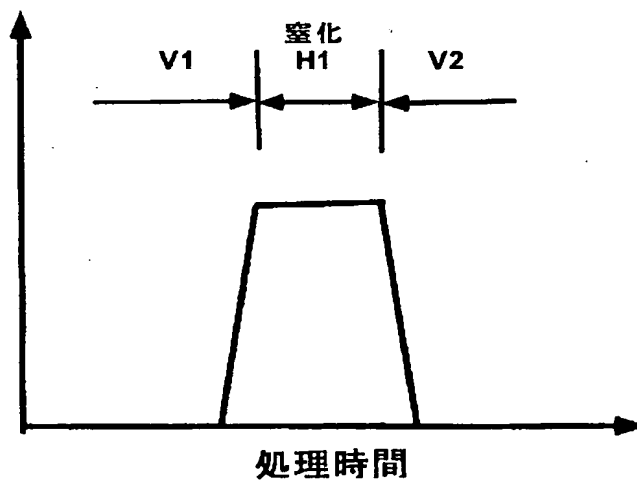


【図9】

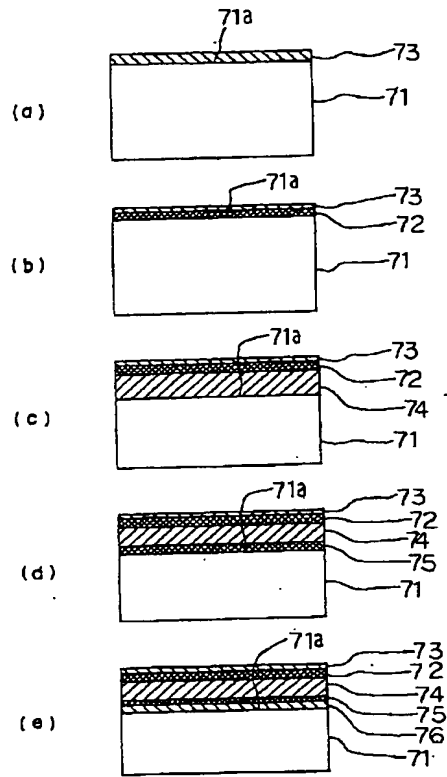


【図11】

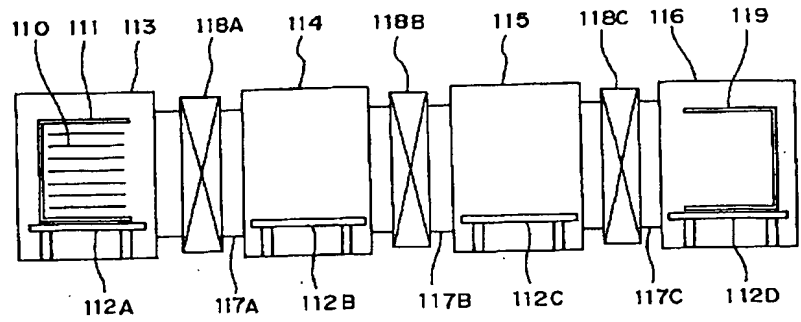
炉内温度あるいは  
ウェーハ温度



【図10】

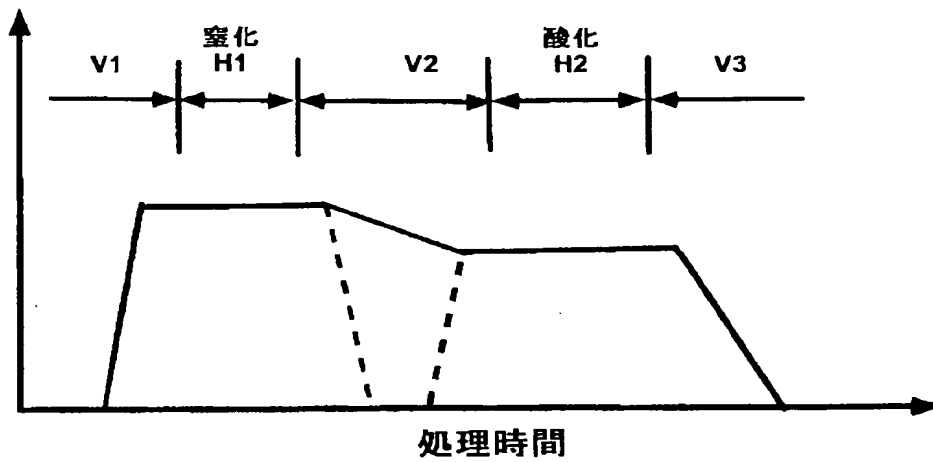


【図19】

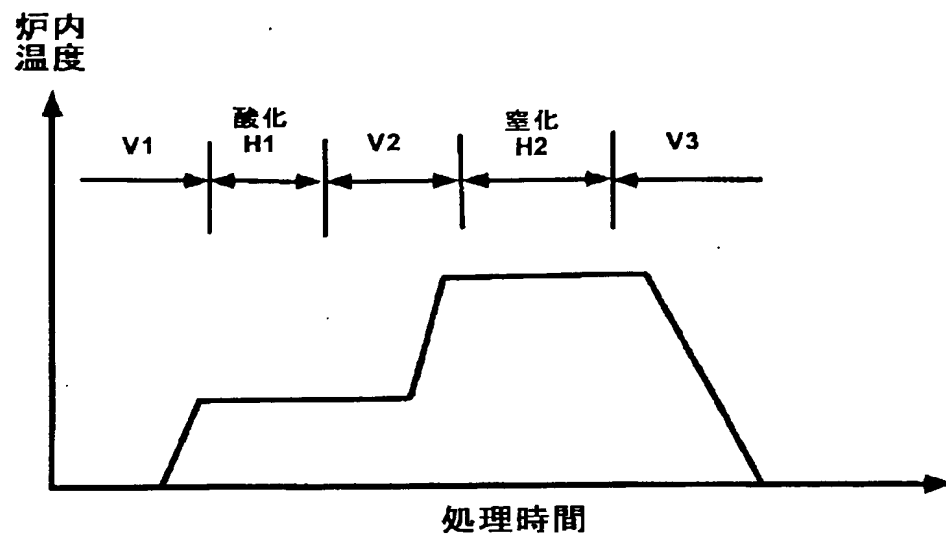


【図12】

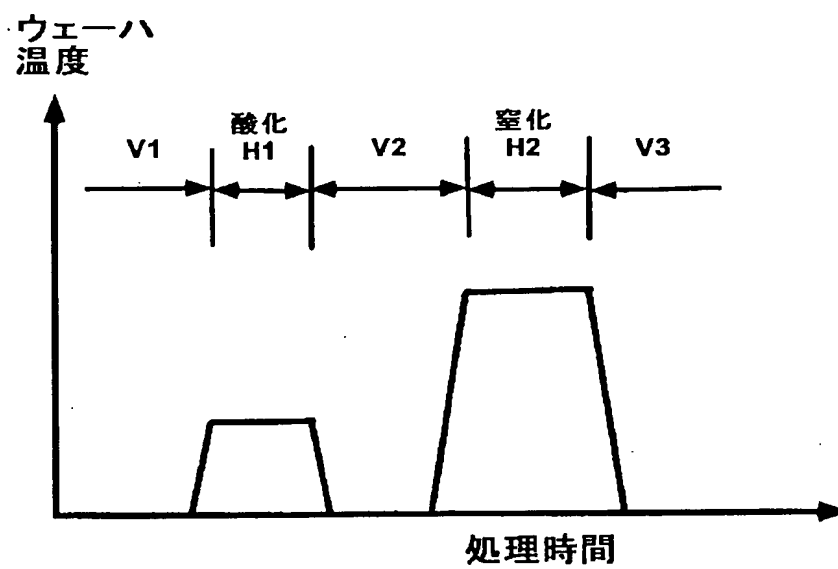
炉内温度あるいは、  
ウェーハ温度



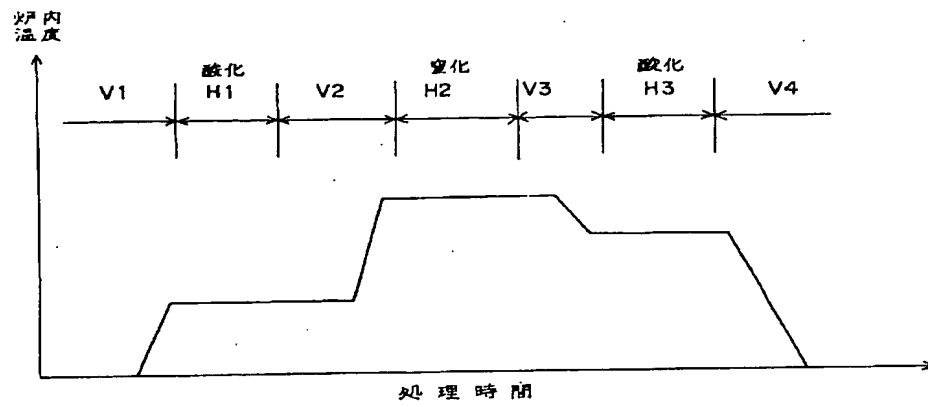
【図13】



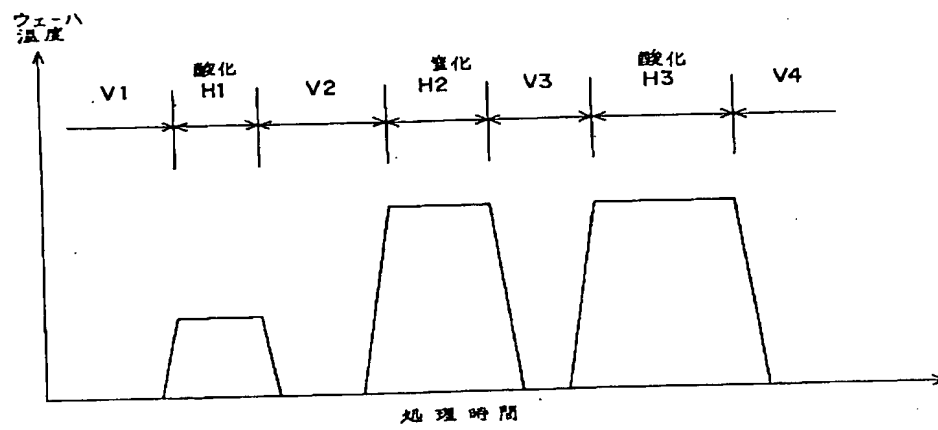
【図14】



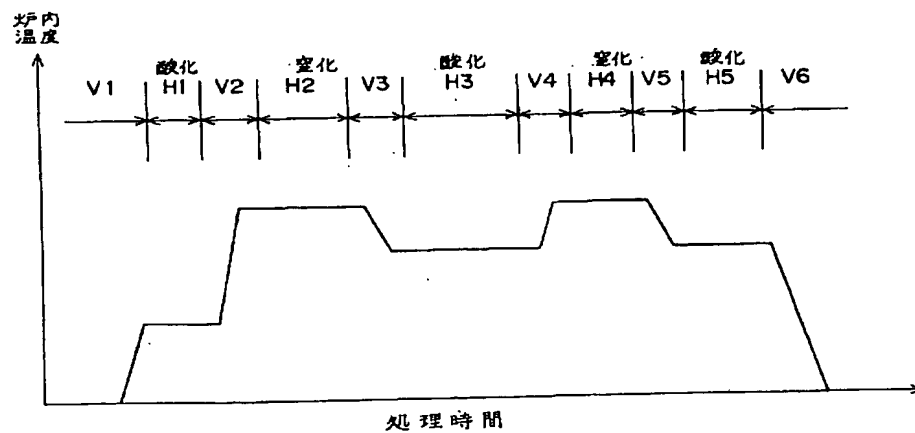
【図15】



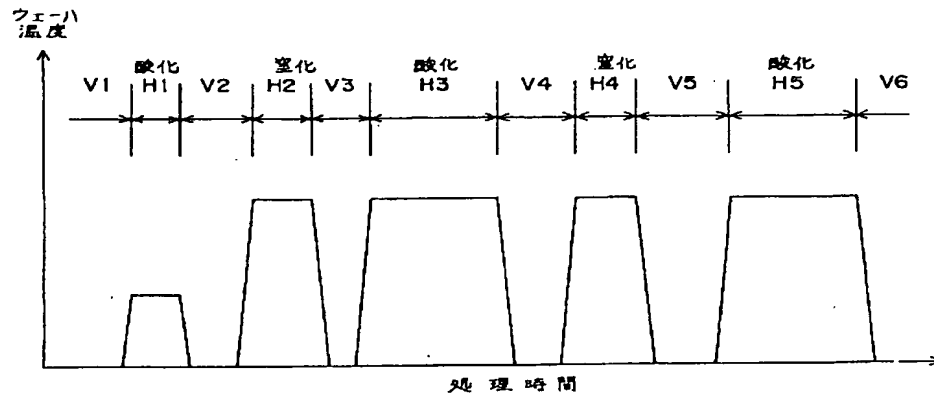
【図16】



【図17】



【図18】



フロントページの続き

(72)発明者 岩田 浩  
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内

(72)発明者 柿本 誠三  
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内  
(72)発明者 福島 隆史  
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内